

CARLOS ROBERTO ALVES

**UTILIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE ALCATRÃO VEGETAL NA SÍNTESE DE
RESINAS FENÓLICAS PARA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE FENOL
E FORMALDEÍDO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de "Doutor em Ciências Florestais".

Orientador: Prof. Dr. Sidon Keinert Jr

Co-orientadores: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Prof. Dr. Setsuo Iwaquiri


CURITIBA


2003

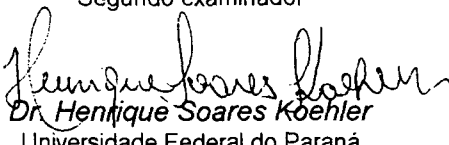
PARECER

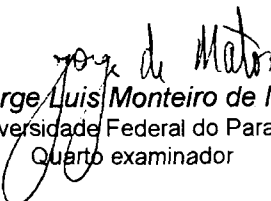
Defesa nº. 526

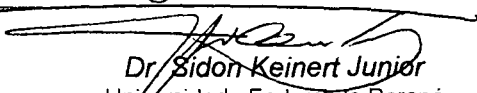
A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) doutorando(a) **Carlos Roberto Alves** em relação ao seu trabalho de tese intitulado "**Utilização de frações de alcatrão vegetal na síntese de resinas fenólicas para substituição parcial de fenol e formaldeído**", é de parecer favorável à **APROVAÇÃO** do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de **Doutor** no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, área de concentração em **TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS**.


Dr. Edva Oliveira Brito
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Primeiro examinador

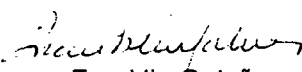

Dr. Paulo Fernando Trugilho
Universidade Federal de Lavras
Segundo examinador


Dr. Henrique Soares Koehler
Universidade Federal do Paraná
Terceiro examinador


Dr. Jorge Luis Monteiro de Matos
Universidade Federal do Paraná
Quarto examinador


Dr. Sidon Keinert Junior
Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora

Curitiba, 20 de novembro de 2003.


Franklin Galvão
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal

Aos meus pais,

**Sr. Benedito Alves Sobrinho e
Sra. Diomar Prado Alves, pelo
carinho, incentivo e amor que
sempre me acompanharam, os
meus sinceros agradecimentos.**

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Sidon Keinert Júnior, do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, pela orientação , apoio e atenção a mim prestados.

Professor Fernando Carazza da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pelo fornecimento das amostras de óleo de alcatrão utilizadas nesse trabalho , pela atenção e simpatia dispensada.

Professor Luiz Pereira Ramos do Depto de Química da UFPR pela valiosa atenção dispensada, abertura das portas de seu laboratório e orientação nos ensaios cromatográficos.

Professor Henrique Soares Koehler do Depto Fitotecnia e Fitossanitarismo da UFPR pela orientação em como proceder no tratamento estatístico dos resultados.

Aos professores que tive a honra de conhecer o meu especial agradecimento : Prof. Setsuo Iwakiri ; Prof^a. Ghislaine Miranda Bonduelle ; Prof. Jorge L. M. de Matos ; Prof. Márcio Pereira da Rocha; Prof^a Graciela Inez Bolzón de Muniz; Prof. Dr. Ivan Tomaselli.

Ao colega Prof. Ricardo Jorge Klitzke pelo envio de informações sobre o curso de pós –graduação da UFPR que muito me ajudou no período inicial da minha pós-graduação.

Ao colega da Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Dr. José Dílzio Rocha pela atenção e envio de artigos .

À Maria Emilia A. Resende da empresa Biocarbo Industria e Comércio Ltda que forneceu material informativo sobre os óleos utilizados.

Ao Prof. Douglas J. Gardner e assistente Doreen H. P. da Universidade de Maine nos Estados Unidos pelo envio dos artigos solicitados.

À Ângela G. Riegel do Depto de Ciência da Madeira da Universidade Estadual e Instituto Politécnico de Virgínia nos Estados Unidos, pelo envio dos artigos solicitados.

Ao secretário do Curso de Pós-Graduação, em Eng. Florestal da Universidade Federal do Paraná, Sr. Reinaldo Mendes de Souza e a Sra. Elinor do Rocio L. Gorin pela atenção dada às minhas solicitações.

Ao funcionário do depto de ensaios mecânicos da Engenharia Florestal da UFPR, Sr. Ademir, e ao aluno José G. Prata, pela inestimável colaboração nos ensaios físico-mecânicos.

Ao estagiário Rodrigo S. Ferreira, pela inestimável colaboração nas execuções dos infravermelho e análise no cromatógrafo, do Depto de Química da UFPR.

Às bibliotecárias do Instituto de Macromoléculas (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro UFRJ, Graça, Walquiria e Solange, pela simpatia e atendimento das solicitações dos artigos.

Ao funcionário da Biblioteca da Universidade Federal de Viçosa -UFV, Sr. Leonardo, pelo envio dos artigos solicitados.

Ao marceneiro José Santin pelo corte das centenas de amostras necessárias na execução desse trabalho.

À minha assistente de laboratório Maria de Belém, pelo inestimável apoio.

Ao Presidente das Industrias Madeirit, Sr. Luiz Roberto Presgrave de Mello pela visão da importância da pesquisa para a evolução da empresa.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
3.1 ALCATRÃO VEGETAL.....	8
3.2 FRACIONAMENTO E ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES DO ALCATRÃO.....	10
3.3 NOVAS TECNOLOGIAS DE PIRÓLISE DE BIOMASSA.....	13
3.4 RESINAS FENÓLICAS.....	15
3.4.1 Reação fenol-formaldeído em meio alcalino.....	16
3.4.2 Mecanismos da reação.....	17
3.4.3 Estágios de cura da resina fenólica.....	19
3.4.4 Propriedades das resinas fenólica para uso em compensados.....	20
3.4.5 Resinas fenólicas fabricadas com recursos renováveis.....	21
3.5 COMPENSADOS	24
3.5.1 Montagem dos compensados.....	25
3.5.2 Preparação e aplicação de cola.....	26
3.5.3 Tempos de montagens do pacote de chapas.....	27

3.5.4 Tempos de espera até a pré-prensa.....	27
3.5.5 Pré-prensa.....	28
3.5.6 Prensagem à quente.....	29
3.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	30
3.7 CROMATOGRAFIA.....	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 ALCATRÃO VEGETAL E FRAÇÕES DE DESTILAÇÃO.....	33
4.2 TRATAMENTO DE PURIFICAÇÃO DO ALCATRÃO.....	33
4.3 FORMULAÇÕES DAS RESINAS FENÓLICAS.....	36
4.4 FABRICAÇÃO DAS RESINAS.....	38
4.5 ANÁLISE DAS RESINAS FABRICADAS.....	40
4.6 ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL.....	40
4.7 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	42
4.8 PROPRIEDADES DAS RESINAS FABRICADAS.....	42
4.8.1 Determinação do Ph.....	42
4.8.2 Determinação dos sólidos.....	43
4.8.3 Viscosidade da resina.....	43
4.9 FABRICAÇÃO DE COLA	44
4.10 PRODUÇÃO DE COMPENSADOS.....	45
4.11 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA DE COLAGEM E INCHAMENTO.....	47
4.12 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ÓLEO DE ALCATRÃO.....	51
5.1.1 Espectroscopia no infravermelho dos óleos.....	52

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS.....	56
5.2.1 Análise de espectroscopia na região do Infravermelho da resinas.....	58
5.2.2 Cromatografia de permeação em gel das resinas.....	61
5.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE FORMÃO DOS COMPENSADOS.....	68
5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE COLAGEM E INCHAMENTO.....	70
6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
ANEXOS	85
ANEXO 1 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CISALHAMENTO E INCHAMENTO.....	86
ANEXO 2 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CISALHAMENTO E INCHAMENTO PARA AS AMOSTRAS PRENSADAS COM 13 MINUTOS E 15 MINUTOS.....	88
ANEXO 3 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CISALHAMENTO E INCHAMENTO ENTRE RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS E A RESINA TESTEMUNHA.....	90

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	BALANÇO DE MASSA DO FRACIONAMENTO PRIMÁRIO DO ALCATRÃO VEGETAL.....	11
FIGURA 2 -	REAÇÃO DO FENOL E DO FORMALDEÍDO COM A FORMAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS QUÍMICOS.....	16
FIGURA 3 -	LIGAÇÕES ÉTER-METILÊNICA E LIGAÇÕES METILÊNICAS.....	18
FIGURA 4 -	ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DO POLÍMERO APÓS A CURA.....	19
FIGURA 5 -	VISCOSÍMETRO GARDNER.....	39
FIGURA 6 -	CROMATÓGRAFO LÍQUIDO DE ALTA EFICIÊNCIA.....	41
FIGURA 7 -	APARELHO DE MEDIÇÃO DE pH.....	43
FIGURA 8 -	VISCOSÍMETRO BROOKFIELD.....	44
FIGURA 9 -	ENCOLADEIRA.....	45
FIGURA 10 -	PRENSA COM AQUECIMENTO.....	46
FIGURA 11 -	ENSAIO DE FORMÃO.....	47
FIGURA 12 -	AMOSTRAS PARA ENSAIO DE RESISTÊNCIA NA LINHA DE COLA.....	48
FIGURA 13 -	EQUIPAMENTO DE ENSAIO DE ESFORÇO DE CISALHAMENTO.....	49
FIGURA 14 -	ESPECTRO NO INFRATERMELHO DO ÓLEO 1 SEM PURIFICAÇÃO.....	53
FIGURA 15 -	ESPECTRO NO INFRATERMELHO DO ÓLEO 1 COM PURIFICAÇÃO.....	53
FIGURA 16 -	ESPECTRO NO INFRATERMELHO DO ÓLEO 2 SEM PURIFICAÇÃO.....	54

FIGURA 17 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO ÓLEO 2 COM PURIFICAÇÃO.....	54
FIGURA 18 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO ÓLEO 3 SEM PURIFICAÇÃO.....	55
FIGURA 19 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO ÓLEO 3 COM PURIFICAÇÃO.....	55
FIGURA 20 - ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS SEM PURIFICAÇÃO E DA RESINA TESTEMUNHA.....	60
FIGURA 21 - ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS PURIFICADOS E DA RESINA TESTEMUNHA.....	60
FIGURA 22- CROMATOGRAMA DAS RESINAS FABRICADAS COM ÓLEO SEM PURIFICAÇÃO E DA RESINA TESTEMUNHA.....	62
FIGURA 23 - CROMATOGRAMA DAS RESINAS FABRICADAS COM ÓLEO PURIFICADO E DA RESINA TESTEMUNHA.....	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	CONSUMO TOTAL DE CARVÃO VEGETAL.....	7
TABELA 2 -	CONSUMO DE CARVÃO POR ESTADO.....	8
TABELA 3 -	COMPONENTES FENÓLICOS DO LICOR PIROLENHOSO.....	9
TABELA 4 -	ESTIMATIVA DO POTENCIAL QUÍMICO NOS DESTILADOS DE ALCATRÃO VEGETAL, <i>E.citriodora</i> , DAS FRAÇÕES B, C e D POR CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO – CGAR.....	12
TABELA 5 -	COMPONENTES QUÍMICOS ENCONTRADOS NO ALCATRÃO VEGETAL EM FUNÇÃO DO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO.....	15
TABELA 6 -	FORMULAÇÕES DAS RESINAS FABRICADAS COM DIFERENTES FRAÇÕES DE ÓLEO DO ALCATRÃO VEGETAL.....	38
TABELA 7 -	FÓRMULAS DAS COLAS.....	44
TABELA 8 -	CARACTERÍSTICAS AVALIADAS NOS ÓLEOS DE ALCATRÃO UTILIZADOS.....	51
TABELA 9 -	RENDIMENTO DOS ÓLEOS DE ALCATRÃO APÓS PURIFICAÇÃO.....	52
TABELA 10 -	CARACTERIZAÇÃO DE ALGUNS GRUPOS FUNCIONAIS EM FUNÇÃO DAS REGIÕES DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO.....	56
TABELA 11 -	PROPRIEDADES FÍSICAS DAS RESINAS.....	57
TABELA 12 -	VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	58
TABELA 13 -	ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA FABRICADA COM ÓLEO 1 SEM PURIFICAÇÃO.....	62

TABELA 14-	ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA FABRICADA COM ÓLEO 2 SEM PURIFICAÇÃO.....	63
TABELA 15 -	ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA FABRICADA COM ÓLEO 3 SEM PURIFICAÇÃO.....	63
TABELA 16 -	ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA TESTEMUNHA.....	63
TABELA 17 -	MASSAS MOLECULARES MÉDIAS DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS NÃO PURIFICADOS.....	64
TABELA 18 -	ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA FABRICADA COM O ÓLEO 1 PURIFICADO.....	67
TABELA 19 -	ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA FABRICADA COM O ÓLEO 2 PURIFICADO.....	67
TABELA 20 -	ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA FABRICADA COM O ÓLEO 3 PURIFICADO.....	67
TABELA 21 -	MASSAS MOLECULARES MÉDIAS DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS PURIFICADOS.....	68
TABELA 22 -	RESULTADOS DO ENSAIO DE FORMÃO.....	69
TABELA 23 -	RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DAS RESINAS FABRICADAS COM OS TRÊS TIPOS DE ÓLEOS DE ALCATRÃO SEM PURIFICAÇÃO E COM OS ÓLEOS PURIFICADOS.....	71
TABELA 24 -	COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO EM RELAÇÃO AOS ÓLEOS PURIFICADOS E NÃO PURIFICADOS, PELO TESTE DE TUKEY A 5 % DE PROBABILIDADE.....	71
TABELA 25 -	COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE INCHAMENTO EM RELAÇÃO EM RELAÇÃO AOS ÓLEOS PURIFICADOS E NÃO PURIFICADOS, PELO TESTE DE TUKEY A 5 % DE PROBABILIDADE.....	72

TABELA 26 - RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS DE ALCATRÃO PURIFICADOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PRENSAGEM (13 MINUTOS E 15 MINUTOS).....	73
TABELA 27 - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS DE ALCATRÃO PURIFICADOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PRENSAGEM PELO TESTE DE TUKEY A 5 % DE PROBABILIDADE.....	74
TABELA 28 - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE INCHAMENTO EM RELAÇÃO ÀS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS DE ALCATRÃO PURIFICADOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PRENSAGEM PELO TESTE DE TUKEY A 5 % DE PROBABILIDADE.	74
TABELA 29 - RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS DE ALCATRÃO PURIFICADOS E A RESINA TESTEMUNHA.....	75
TABELA 30 - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE CISALHAMENTO E DE INCHAMENTO DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS DE ALCATRÃO EM RELAÇÃO A RESINA TESTEMUNHA PELO TESTE DE TUKEY A 5 % DE PROBABILIDADE.....	76

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a fabricação de resinas fenólicas do tipo resol, substituindo-se parcialmente o fenol e o formaldeído por óleos do alcatrão vegetal, para serem utilizadas na colagem de compensados com características de resistência à fervura. Os óleos foram extraídos por destilação fracionada do alcatrão vegetal, em três faixas de temperaturas: óleo 1, de 105 °C a 180 °C; óleo 2, de 180 °C a 240 °C; óleo 3, acima de 240 °C. Foram fabricadas resinas com substituição de 25 % e 50 % do fenol pelos óleos sem purificação repetindo-se depois para os óleos purificados e ainda uma resina denominada de testemunha, sem nenhuma substituição de fenol para servir de comparação com as demais resinas. A purificação dos óleos foi feita mediante a remoção dos ácidos orgânicos com solução de bicarbonato de sódio a 5%. Houve redução da massa inicial após o processo de purificação, sobrando apenas 28% do óleo 1, enquanto que para o óleo 2 e o óleo 3 sobraram 71% e 85% respectivamente. As propriedades de adesão da resina fabricada com o óleo 1 purificado melhorou significativamente, os resultados de cisalhamento aumentaram em mais de 90% em comparação à resina feita com o mesmo óleo não purificado. As resinas fabricadas com o óleo 2 e óleo 3, não purificado e purificado, apresentaram médias de resistência ao cisalhamento das linhas de colagem sem diferenças significativas e foram ainda superiores ao da resina testemunha. Algumas propriedades foram determinadas por meio de análises de pH, sólidos, viscosidade, caracterização por espectrometria no infravermelho, e determinação das massas moleculares por cromatografia de permeação em gel. A substituição de fenol em 50% tanto pelo óleo não tratado, como o tratado, resultou em adesivos com baixa resistência de colagem. Avaliou-se a influência do aumento do tempo de prensagem na qualidade de colagem e, não se observou diferenças significativas nessa variável, revelando que os adesivos feitos com os óleos de alcatrão apresentaram boas propriedades de polimerização. Os resultados mostraram que é possível substituir 25% de fenol e 8% de formaldeído por óleo de alcatrão vegetal das três frações de destilação e com boa qualidade de adesão conforme norma DIN 68.705/AW100.

ABSTRACT

This research had the purpose the manufacture of phenol formaldehyde resol resin replacing partially phenol and formaldehyde with wood tar oil for gluing plywood with boiling water resistant feature. The oils were extracted from wood tar by distillation fractionated of three temperature range: oil 1, range of 105 °C to 180 °C; oil 2, range of 180 °C to 240 °C; oil 3, above 240 °C. The resins were manufactured replacing 25% and 50% of the phenol and 8% of the formaldehyde with wood tar oil without purification and repeated the same to the purified oils. Another resin was made with no replacement to be compared to the other resins. The oils were purified utilizing a 5% by weight solution of sodium bicarbonate to extract the organic acids. There were reductions of the start mass after the purification process, only 28% of the oil 1 remained while the oil 2 and the oil 3 remained 71% and 85% respectively. The adhesion's properties of the resin made with oil 1 purified had a significantly improvement. The shear strength results increase more than 90% in comparison to the resin made with the same oil not purified. The resins made with oil 2 and oil 3, purified and not purified, didn't have significantly differences in the shear strength results, but they were better than the resin made with no replacement. Some properties were determined like; pH, solids content, viscosity, infrared characterization and molecular mass by gel permeation chromatography. The phenol replacement of 50% by wood tar oil resulted in a poor adhesion, not only for the purified oil but also for the no purified oil. The influence of increasing the pressing time to improve the properties of adhesion was evaluated and didn't show significant differences, demonstrating that all resins had good properties of polymerization. The results show that is possible to replace 25% of the phenol and 8% of the formaldehyde by wood tar oil from the three distillation fractions with good quality of adhesion according to norm DIN 68705/AW100

1. INTRODUÇÃO

O consumo de carvão vegetal no Brasil, no ano de 2001, foi de 26,2 milhões de m³ ou o equivalente a 6 milhões de toneladas (1 m³ equivale aproximadamente 0,230 ton) (ABRACAVE, 2001). O carvão vegetal é empregado principalmente como termo redutor na siderurgia e como fonte energética para variados fins, sendo obtido de madeira retirada de florestas nativas e de reflorestamento. Analisando-se os dados registrados pela Abracave, num período compreendido entre o ano de 1991 a 2001, observou-se alteração entre as fontes de madeira para a transformação em carvão vegetal. A floresta nativa contribuiu em 1991 com 57,7% do carvão vegetal, enquanto que 42,3% foi originada de reflorestamento. Em 2001, a floresta nativa diminuiu sua contribuição para 32%, enquanto que o carvão vegetal de reflorestamento passou para 68%. Essa redução foi resultante, principalmente, das fiscalizações mais atuantes fazendo valer as normas ambientais que proibiram o uso indiscriminado de matas nativas para este fim, abrindo-se assim espaço para as florestas plantadas.

O consumo de carvão vegetal no Brasil é representado por diversos segmentos e vale destacar entre esses o setor de siderurgia. Segundo dados da Abracave, o maior consumidor de carvão vegetal é o estado de Minas Gerais, em virtude do grande número de siderúrgicas instaladas naquele estado. O consumo nesse estado, no ano de 2001, foi de 17,1 milhões de m³ ou 3,9 milhões de toneladas, o que representou 65,3% do total consumido, enquanto que os estados do Amapá e Pará, consumiram juntos 19,1% e os estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Bahia, Mato Grosso do Sul e demais estados, consumiram 2,9%, 1,4%, 4,2%, 1,8%, 1,2% e 4,1%, respectivamente.

O Brasil e a Austrália são países que ainda mantêm uma significativa produção de carvão vegetal para fins industriais. A África também produz carvão, mas, principalmente, para uso doméstico e de

forma não sustentável. O carvão vegetal brasileiro é geralmente produzido em fornos de alvenaria usando lenha de origem nativa ou de reflorestamento, nesse último caso lenha de eucalipto. O processo, que consiste numa forma tradicional de produção de um insumo energeticamente mais rico do que a lenha in natura, tem uma eficiência média em torno de 24% em relação ao peso da lenha seca, segundo Almeida (1982). Enquanto, a Europa abandonou definitivamente a siderurgia a carvão vegetal, substituída pela siderurgia a carvão mineral, no Brasil a utilização do carvão vegetal continuou a renovar-se tecnologicamente, apoiada na ampla disponibilidade de mão-de-obra e de terras apropriadas à exploração florestal e, principalmente, no alto rendimento da floresta tropical, vinte ou trinta vezes superior ao que se pode obter nas regiões temperadas e frias do Hemisfério Norte (BRITO, 1990).

No processo de carbonização, a madeira libera grande quantidade de voláteis que, ao serem condensados, geram o alcatrão vegetal, o qual corresponde a uma mistura complexa de dezenas de constituintes, que podem ser aproveitados para diversas aplicações, como a fabricação de aromatizantes e conservantes de alimentos (COULTATE, 1984).

Entre as diversas aplicações obtidas a partir do alcatrão, destacam-se a produção de metanol, do ácido acético, e como aditivo na produção de solventes, tintas, adesivos, alimentos, fibras sintéticas, cosméticos, fármacos, corantes, plásticos, desinfetantes, vernizes, plastificantes, alimentos, impermeabilizantes, refratários, pavimentação, combustível. Na agricultura, existem aplicações como solução bio-estimulante nas lavouras de soja, café e na fruticultura, além de aplicações como controle a fungos e larvas. No Brasil alguns estudos foram feitos com o objetivo de utilizá-lo na fabricação de resinas fenólicas, como substituto do fenol que é um derivado petroquímico e de alto custo, no entanto os resultados não foram expressivos, pois as colas fabricadas

a partir dessas resinas, não apresentaram resistência a umidade, e as amostras de compensados quando submetidos à fervura se abriram, pois ocorria a hidrólise das cadeias moleculares do adesivo.

O alcatrão de Eucalipto extraído durante a obtenção do carvão vegetal, conforme consulta feito à Mannesman, é vendido por R\$ 200,00 a tonelada. Após o seu fracionamento, tem seu preço de venda estimado entorno da metade do preço do fenol, o qual está cotado por volta de US\$ 900,00 a tonelada, sendo assim muito promissor o seu uso para substituição do fenol. Os dados obtidos na Chemical Economics Handbook Marketing, indicaram uma produção mundial de resina fenólica de 2,9 milhões de toneladas em 2001 (GREINER, 2002). Considerando-se que o fenol representa aproximadamente 50% da composição das resinas, logo conclui-se que aproximadamente 1,5 milhões de toneladas de fenol foram consumidos em 2001.

O custo desse insumo na composição total da resina é o de maior valor e, dessa forma, justifica-se o desenvolvimento de fontes alternativas visando a sua substituição.

Estudos realizados com o fracionamento e caracterização do alcatrão por cromatografia gasosa apresentaram a presença de diversas substâncias entre as quais as fenólicas, que podem ser usadas como substitutos parciais do fenol derivado do petróleo.

As resinas fenólicas são polímeros relativamente antigos, que foram descobertos no início do século passado e hoje apresentam, como maiores consumidores, os fabricantes de produtos derivados de madeira e de compensados.

A substituição do fenol derivado do petróleo pelo fenol derivado do alcatrão representa vantagens econômicas e ambientais. Econômica por ser um produto de baixo custo e ambiental pelo fato de contribuir com a redução da emissão de gases poluentes e tóxicos. Segundo

MEZERETTE e GIRARD (1991), na carbonização da madeira são liberadas cerca de 671 substâncias orgânicas, sendo que 30 dessas substâncias são encontradas no alcatrão e 7 delas são reconhecidamente cancerígenas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho teve como objetivo geral o desenvolvimento de formulações de resinas fenólicas do tipo resol, substituindo-se parcialmente o fenol e o formaldeído por frações de diferentes pontos de destilação do alcatrão de eucalipto “in natura” e ainda de formulações com essas frações submetidas à purificação para a extração dos ácidos orgânicos os quais podem prejudicar o desempenho do adesivo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar um método de separação dos componentes fenólicos e neutros do alcatrão.
- Desenvolver resinas com substituição parcial do fenol e do formoldeído.
- Fabricar chapas de compensados com formulações de cola a partir das resinas elaboradas.
- Analisar as resinas produzidas comparativamente a uma resina testemunha através de ensaios mecânicos e caracterização por cromatografia de permeação em gel e espectrometria no infravermelho.
- Determinar qual a melhor fração de óleo para substituição do fenol na fabricação da resina.

3. REVISÃO DA LITERATURA

A pirólise é o processo de degradação térmica da madeira onde ocorrem geração de produtos gasosos, líquidos e sólidos. A quantidade desses produtos depende de algumas variáveis da reação, como tempo de aquecimento, temperatura, velocidade de aquecimento, tempo de residência dos gases e tipo de atmosfera da câmara de pirólise.

Conceitualmente, pode se dizer que a pirólise é o processo no qual a madeira sofre uma decomposição térmica na presença ou ausência de oxigênio, utilizando-se fontes externas de calor para se atingir temperaturas acima da 500 °C. Este processo tem o carvão como produto principal, além de produtos líquidos e gasosos (SOLTES e ELDER, 1981).

A gaseificação é o processo de degradação térmica da madeira, na presença de catalisadores, para transformá-la em gases não condensáveis.

A carbonização é o processo no qual a madeira é aquecida em ambiente fechado com quantidade controlada de ar, produzindo o carvão vegetal como resíduo sólido do processo e liberando vapor de água, líquidos orgânicos e gases não condensáveis, alcatrão e piche como subprodutos.

Quando a madeira é carbonizada em temperaturas de até 450 °C, apenas cerca de 30% de sua massa é convertida em carvão e os 70% restantes são lançados na atmosfera sob a forma de fumaças.

Estudos estequiométricos da carbonização (em temperaturas de até 450 °C) mostraram que o processo consiste basicamente em concentrar carbono e retirar oxigênio da madeira, passando de aproximadamente de 50% de carbono na madeira para 80 % no carvão, e o oxigênio passando de 44% para 14%. O carvão conserva

aproximadamente 57% do carbono contido inicialmente na madeira e 43% são perdidos sob a forma de voláteis diversos (WENZL, 1970).

A madeira gera subprodutos da sua degradação térmica, os quais podem ser reunidos em dois grupos, os dos gases não condensáveis, como monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, hidrogênio que corresponde a cerca de 23 % da madeira seca (ou 34,5% da fumaça), e o grupo dos gases condensáveis, como vapor de água e uma mistura de centenas de compostos químicos, compreendendo cerca de 44 % da madeira seca (ou 65,7 % da fumaça). Dependendo da tecnologia de carbonização e do sistema de recuperação utilizado, pode-se obter, para cada tonelada de carvão produzido, de 70 a 400 Kg de alcatrão (PASA, 1994).

Idealizada em 1993 e implantada no ano seguinte, a Biocarbo Indústria e Comércio* obtém a sua matéria-prima, o alcatrão vegetal, da siderúrgica V & M Tubes do Brasil, a única de Minas Gerais que promove a despoluição das fumaças liberadas na produção do carvão vegetal. Se a demanda por alcatrão ainda é pequena, no futuro poderá ser grande, especialmente em Minas Gerais, cujo parque siderúrgico absorve 70% da produção de carvão vegetal do País (REZENDE *et al.*, 1994)

O Brasil produz 6 milhões de toneladas anuais de carvão vegetal e podemos produzir no País até 2 milhões de toneladas de alcatrão por ano, dependendo das melhorias na tecnologia de carbonização e na de recuperação de subprodutos. (REZENDE, 1999)

* A citação da marca não significa endosso do pesquisador

Os dados da Tabela 1 apresentam o consumo de carvão vegetal num período de 10 anos, entre os anos de 1991 e 2001, e revelam o aumento significativo da fabricação de carvão vegetal a partir de florestas plantadas, em relação à florestas nativas. Ainda nestes dados observa-se que houve uma queda no consumo total de carvão no decorrer desse período.

A Tabela 2 indica que o estado de Minas Gerais foi o maior consumidor de carvão vegetal, com um índice de 65,3 %, seguido pelos estados de Maranhão e Pará.

Entre os anos de 2000 e 2001, os estados de Minas Gerais e do Pará apresentaram aumento de consumo do carvão vegetal, enquanto os estados de São Paulo, Rio de Janeiro, e Espírito Santo, apresentaram quedas de, respectivamente, 9,3 %, 33,3 % e 6,6 %.

TABELA 1 - CONSUMO TOTAL DE CARVÃO VEGETAL (10³mdc)

ANO	NATIVO	%	PLANTADO	%	TOTAL	ÍNDICE
1991	17.876	57,7	13.102	42,3	30.978	100,0
1992	17.826	61,1	11.351	38,9	29.177	94,2
1993	17.923	56,5	13.777	43,5	31.700	102,3
1994	15.180	46,0	17.820	54,0	33.000	106,6
1995	14.920	48,0	16.164	52,0	31.084	100,3
1996	7.800	30,0	18.200	70,0	26.000	83,9
1997	5.800	25,0	17.800	75,0	23.600	72,2
1998	8.600	32,6	17.800	67,4	26.400	85,2
1999	8.070	30,0	18.830	70,0	26.900	86,8
2000	7.200	28,3	18.200	71,7	25.400	82,0
2001	8.367	32,0	17.853	68,0	26.220	84,6

Fonte: ABRACAVE-2001

mdc : Metros de carvão

TABELA 2 - CONSUMO DE CARVÃO POR ESTADO (10³mdc)

ESTADOS	1999	%	2000	%	2001	%
MG	16.500	61,3	15.880	62,5	17.120	65,3
SP	825	3,1	800	3,2	760	2,9
RJ	781	2,9	540	2,1	365	1,4
ES	847	3,1	1.150	4,5	1.100	4,2
BA	902	3,6	650	2,6	470	1,8
MS	275	1,0	440	1,7	315	1,2
Carajás MA/PA	4.400	16,4	4.000	15,8	5.000	19,1
Outros	2.370	8,7	1.940	7,6	1.090	4,1
TOTAL	26.400	100	26.900	100	26.220	100

Fonte: ABRACAVE/SINDIFER, 2001.

3.1 ALCATRÃO VEGETAL

A obtenção do alcatrão vegetal baseia-se no aproveitamento dos gases liberados pelos fornos durante a carbonização da madeira. Estes gases são aspirados para o interior dos recuperadores, onde são processados por ciclonagem ou resfriamento. Uma parte destes gases se condensa, formando o líquido pirolenhoso, e a outra parte, não condensável, é liberada para a atmosfera.

O líquido pirolenhoso, por sua vez, pode ser separado em duas fases, formando o ácido pirolenhoso e o alcatrão (PASA, 1994), cujas composições estão apresentadas na Tabela 3.

O alcatrão pode ser subdividido em alcatrão solúvel e alcatrão insolúvel. O alcatrão solúvel corresponde a uma fração do alcatrão, de baixa massa molar, solubilizada pelo ácido acético (WENZL, 1970).

O alcatrão insolúvel é um produto de cor negra, oleoso, possui cheiro forte e penetrante de fumaça, apresenta composição

extremamente variável e pode conter até 50% de derivados fenólicos, basicamente fenóis, cresóis, guaiacóis e siringóis (MASUDA, 1983).

O fracionamento térmico do alcatrão insolúvel resulta em uma fração aquosa obtida entre 105 °C e 180 °C; uma fração oleosa composta de fenóis voláteis, destilada entre 180 °C e 310 °C e denominada de creosoto vegetal, e um resíduo de alta massa molar, denominado piche.

TABELA 3 - COMPONENTES FENÓLICOS DO LICOR PIROLENHOSO

Componentes Fenólicos	Extrato Pirolenhoso	Alcatrão Vegetal
Fenol	0,2%	6,0%
Guaiacol	0,1%	6,0%
2,6-Xilenol	x	1,0%
Cresol	0,1%	1,0%
o-Cresol	1,1%	6,0%
p,m-Cresol	x	7,0%
4-Etil-guaiacol	0,2%	1,0%
4-Propil-guaiacol	x	0,1%
3,5-Xilenol	x	5,0%
Siringol	1,0%	35,0%
4-Metil-siringol	1,1%	11,0%
4-Etil-siringol	0,6%	5,0%
4-Propil-siringol	x	x
4-Alil-siringol	0,2%	x
Água	80%	16~20%

FONTE – (Biocarbo,1999)

No alcatrão, encontram-se dezenas de substâncias das mais diversas classes químicas, como fenóis, ácidos e ciclopentenonas (GOMES e ALMEIDA, 1980; STUCKENBRUCK, 1990).

Diferentes rendimentos, na obtenção do alcatrão a partir da pirólise da madeira, foram obtidos de acordo com o processo e o tipo de madeira utilizados. BRITO (1981) realizou a carbonização a 450 °C, de espécies de folhosas nativas do Maranhão, e obteve rendimento de 15,6 % de alcatrão. VALENTE (1982) carbonizando *Eucalyptus grandis*, em temperaturas oscilando entre 300 °C e 600 °C, obteve 18,16% de alcatrão

insolúvel. OLIVEIRA (1988) carbonizando *Eucalyptus grandis*, a 400 °C obteve rendimentos médios de 5,5 % para o alcatrão insolúvel. STUCKENBRUCK (1990) trabalhando com o *Eucalyptus citriodora* obteve rendimento de apenas 2% , e atribuiu a isso uma falha de informação quanto ao balanço de massa do material recebido.

Segundo CARAZZA *et al.* (1994), o aproveitamento dos produtos formados durante a carbonização da madeira trará inúmeras vantagens para o setor industrial, como a introdução de recursos financeiros que visem a modernização das técnicas de produção de carvão; redução da emissão de compostos orgânicos voláteis, minimizando assim, os níveis de poluição ambiental; possibilidade de isolamento de substâncias de interesse comercial e o desenvolvimento de aplicações para produtos químicos destinados à indústria fina e de polímeros, entre outras.

3.2 FRACIONAMENTO E ISOLAMENTO DOS CONSTITUINTES DO ALCATRÃO

A recuperação de produtos químicos a partir do alcatrão vegetal tem como etapa inicial a destilação fracionada. Normalmente são separados quatro frações e um resíduo designado como piche vegetal conforme abaixo mencionado:

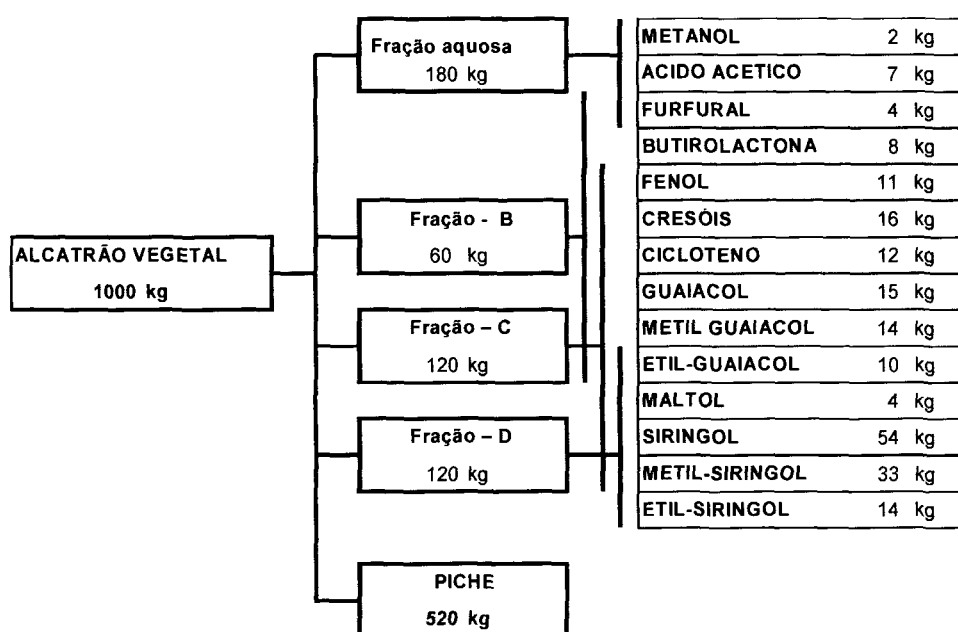
- a) fração aquosa ou fração A é a água contida no alcatrão e geralmente corresponde a 15% da massa inicial. Vale ressaltar que outros componentes leves, como o metanol e ácido acético, também estão presentes em pequenas proporções;
- b) três frações oleosas que são recolhidas de acordo com a evolução da temperatura e o volume destilado. A primeira fração B (óleos leves) é obtida por destilação entre temperaturas de 105 °C a 180 °C, e rica em guaiacóis. A fração C (óleos médios) recolhida da destilação realizada em temperaturas de 180 °C a 240 °C, e

apresenta além dos guaiacóis os siringóis e finalmente a fração D (óleos pesados) obtida em temperaturas acima dos 240 °C , e predominam os siringóis.

- c) piche - é o resíduo da destilação cujas características dependem da extensão da destilação; quanto mais óleo é retirado, mais viscoso será o piche.

A Figura 1 apresenta as composições de cada fração de destilação do óleo de alcatrão.

FIGURA 1 - BALANÇO DE MASSA DO FRACIONAMENTO PRIMÁRIO DO ALCATRÃO VEGETAL (Biocarbo, 1999)



STUCKENBRUCK (1990) utilizou a cromatografia gasosa para a caracterização do alcatrão vegetal. A análise foi realizada com alcatrão obtido do *Eucalyptus citriodora*. As composições obtidas estão apresentadas na Tabela 4, porém, alguns componentes químicos não

foram caracterizados por falta de padrões e também devido a existência de muitos isômeros .

PIMENTA (1991) trabalhou com o alcatrão extraído em laboratório do *Eucalyptus grandis* e comparou com o alcatrão recolhido de uma indústria. Após proceder ao fracionamento de alcatrões insolúveis em laboratório, obteve resultados semelhantes nas composições das frações de óleos de laboratório e da indústria. Apenas observou que as concentrações do óleo extraído do alcatrão da indústria eram de maior massa molecular e de maior ponto de ebulição que o obtido no laboratório. Foram identificados nesse trabalho a presença dos componentes fenol, cresol, 2,4 – xilenol, guaiacol, creosol, pirocatecol, 2,6 dimetóxi-fenol e homólogos superiores destes compostos.

TABELA 4 - ESTIMATIVA DO POTENCIAL QUÍMICO NOS DESTILADOS DE ALCATRÃO VEGETAL, *E.citriodora*, DAS FRAÇÕES B, C e D POR CROMATOGRAFIA GASOSA DE ALTA RESOLUÇÃO – CGAR

Tipo de Composto	Fração B %	Fração C %	Fração D %
Ácidos Carboxílicos	11,40	2,05	0,15
Compostos oxigenados cíclicos de 5 Membros(furanos, ciclopentanos e Derivados	20,42	7,79	1,27
Fenol e cresóis	17,68	10,05	1,38
Alquilfenóis	6,83	8,68	3,90
Guaiacóis	14,99	14,41	6,00
Siringóis	9,62	35,53	59,53
Outros	10,49	7,24	6,47
Não caracterizados	8,57	14,25	21,30

FONTE: STUCKENBRUCK (1990)

3.3 NOVAS TECNOLOGIAS DE PIRÓLISE DE BIOMASSA

Uma nova concepção tecnológica para os processos de pirólise de biomassa surgiu nos últimos trinta anos. Tanto as crises relacionadas com os combustíveis fósseis quanto a crescente pressão para o uso de energia limpa têm aumentado o interesse para desenvolvimentos da pirólise de biomassa.

O tipo de pirólise depende dos parâmetros de reação como taxa de aquecimento, temperatura do processo, tempo de residência dos produtos, tamanho de partícula, umidade, cinzas, presença de ar, pressão de trabalho e geometria do reator. A proporção e a composição dos produtos finais, gasosos, sólidos e líquidos, estão diretamente ligados a estas variáveis.

Várias empresas já têm se estabelecido com suas próprias tecnologias de pirólise de biomassa no mundo. No Canadá, por exemplo, existe a Pyrovac na província de Quebec com uma planta com capacidade para processar 3,5 toneladas de biomassa por hora com rendimentos de 35-40% de bio-óleo em base seca. A Pyrovac usa o conceito de pirólise a vácuo.

Vários projetos da União Européia, um na Galícia, Espanha, outro em Abruzzo, Itália e outro na Grécia foram implantados na década de 80 para a pirólise de resíduos e utilização dos produtos obtidos como energético e fonte de matéria-prima para a indústria. Ainda na Europa, foi formada a Rede PyNE – Pyrolysis Network, para racionalizar o uso dos recursos da UE e promover a integração dos diversos grupos de pesquisa e desenvolvimento em pirólise de biomassa na região. Mais recentemente, juntaram-se a rede o Canadá, os EUA e o Brasil.

A tecnologia de leito fluidizado é utilizada pelas empresas Unión Fenosa, na Espanha, que tem uma planta piloto de 200 kg/h, em operação desde 1993. Em Vancouver, no Canadá, a empresa

Dynamotive Technologies tem uma unidade com capacidade de 50 kg/h, também usando leito fluidizado. Eles já realizaram um teste de pirólise do bagaço de cana brasileiro fornecido pela Usina Santa Helena. A empresa Wellman Process Engineering, usando leito fluidizado, também construiu uma planta de 200 kg/h no Reino Unido.

Nos Estados Unidos, existem vários desenvolvimentos e plantas comerciais funcionando. O NREL – National Renewable Energy Lab., no Colorado, desenvolveu o processo de pirólise ablativa e tem uma planta piloto com capacidade para 20 kg/h de biomassa seca. A empresa canadense Enslyn possui vários reatores em funcionamento nos EUA com a tecnologia do leito circulante. Algumas indústrias de sabores de defumado para produtos alimentícios nos EUA têm suas próprias plantas de pirólise. É o caso da Hickory Specialties no Tennessee.

Os maiores investimentos feitos no mundo são os da União Européia, EUA e Canadá, *particularmente no que se refere à aplicação de novas tecnologias de pirólise de biomassa*. No caso do Brasil, os rudimentares fornos de alvenaria continuam sendo utilizados em larga escala, mas algumas indústrias já têm usado fornos retangulares de grande capacidade conectados a recuperadores de alcatrão, como faz a Mannesmann em MG. Outra empresa de MG, a Plantar, também tem plano para recuperar o alcatrão e desenvolver seu mercado. No passado, a siderúrgica Acesita usou a tecnologia de pirólise contínua para produzir carvão em escala piloto e recuperar os líquidos, mas abandonou a idéia; hoje, a empresa converteu seus processos siderúrgicos para coque de carvão mineral. O IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo também construiu e operou uma planta de leito fluidizado no Piauí para produzir carvão com côco de babaçu, mas também já desativou o projeto. A empresa Biocarbo localizada em Belo Horizonte, MG, compra o alcatrão da Mannesmann para processá-lo por destilação fracionada e o utiliza na produção de aditivos para produtos alimentícios que são vendidos ao mercado externo (ROCHA, 1999).

Na Tabela 5 são apresentados alguns dos componentes químicos encontrados no alcatrão em função do processo de obtenção do carvão vegetal, identificados por DÉSBENE *et al.* (1991).

TABELA 5 - COMPONENTES QUÍMICOS ENCONTRADOS NO ALCATRÃO VEGETAL EM FUNÇÃO DO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO

Pirólise Convencional (450-500 °C)	Pirólise sob Alta Temperatura (600-650 °C)	Gaseificação Convencional (700-800 °C)	Gaseificação sob Alta Temperatura (900-1000 °C)
Ácidos	Fenóis	Fenóis	Naftalenos
Fenóis	Catecóis	Benzaldeídos	Acenaftilenos
Guaiacóis	Benzaldeídos	Naftofuranos	Fenantrenos
Siringóis	Benzofuranos	Naftalenos	Fluorantrenos
Aldeídos	Benzenos	Fenantrenos	Pirenos
Cetonas	Naftalenos	Fluorenos	Acefenantrilenos
Furanos	Bifenil	Acenaftilenos	Benzantracenos
			Benzopirenos

FONTE: DESBENE *et al.* (1991).

3.4 RESINAS FENÓLICAS

A possibilidade de reação entre o fenol e o formaldeído já é conhecida desde 1870, quando o cientista Bayer conseguiu um produto da reação entre essas duas substâncias. Porém a sua utilização só foi acontecer mais tarde, por intermédio de BAEKLAND (1909). Ele demonstrou que o fenol e o formaldeído, em proporções ajustadas, formavam produtos de importância comercial sob condições otimizadas de reação.

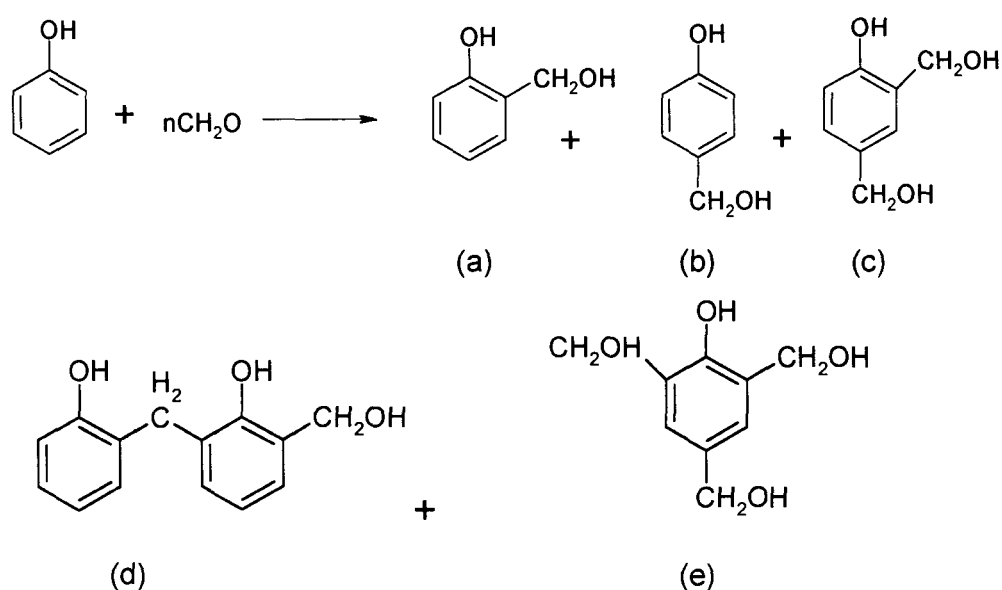
Na ausência de outro reagente, a reação entre fenol e formaldeído é lenta e, portanto, catalisadores são quase sempre adicionados para melhorar a cinética da reação. A natureza dos produtos

depende consideravelmente do tipo de catálise utilizada, ácida ou básica, e das proporções fenol e formaldeído (HOLMES & MEGSON, 1933).

3.4.1 Reação fenol-formaldeído em meio alcalino

As resinas fenólicas são obtidas pela polimerização por etapas dos monômeros bifuncionais (formol) com monômeros de funcionalidade maior que dois (Fenol). Fenóis de baixa funcionalidade são usados para incorporar propriedades especiais à resina. O grupo fenólico dirige a substituição no anel aromático para as posições orto e para, porque aumenta a densidade eletrônica nessas posições. Como consequência, a substituição dos hidrogênios correspondentes por reagentes eletrofílicos ocorre facilmente (ODIAN, 1970). Segundo SKEIST (1977), quando mais de um mol de formaldeído reage com um mol de fenol na presença de um catalisador alcalino, formam-se os seguintes compostos (Figura 2): (a) 2-hidroximetil-fenol, (b) 4-hidrometil-fenol, (c) 2,4-diidroximetil-fenol (d) 2,6-diidroximetil-fenol, (e) 2,4,6 triidroximetil-fenol.

FIGURA 2 - REAÇÃO DO FENOL E DO FORMALDEÍDO COM A FORMAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS QUÍMICOS (SKEIST, 1977)



3.4.2 Mecanismos da reação

Inicialmente, o fenol se condensa com o formaldeído na presença de um ácido ou de um álcali para formar um metilolfenol (álcool fenólico) e, então, um dimetilolfenol. O ataque inicial pode ser na posição 2, 4 ou 6 do fenol. O segundo estágio da reação envolve a reação do grupo metilol com outro fenol ou metilolfenol disponível, conduzindo *primeiramente para a formação de oligômeros lineares* e então para a formação de estruturas muito bem curadas e altamente ramificadas (PIZZI, 1979).

A diferença entre a catálise da resina em meio ácido ou em meio básico está na reação de substituição (ataque do formaldeído ao fenol) e na posterior condensação do álcool fenólico e, em alguma extensão, na natureza da reação de condensação (MEGSON, 1958).

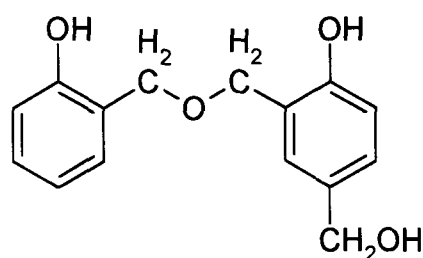
Na condensação fenol-formaldeído em meio alcalino, a reação de substituição é mais rápida que a reação de condensação logo posterior. Conseqüentemente, álcoois fenólicos são os compostos inicialmente predominantes na reação. Esses álcoois fenólicos que contêm grupos reativos metilol condensam com outros grupos metilol para formar as pontes metilênicas, eliminando moléculas de água. A posição de um radical alquila em relação ao grupo fenólico poderá afetar o curso da polimerização. Assim, se esse substituinte estiver na posição orto ou para, irá diminuir a funcionalidade do sistema como um todo, permitindo um melhor controle da polimerização. O fenol assim substituído tem uma funcionalidade igual a 2.

A relação molar do formol em relação ao fenol e as condições da reação tem um efeito pronunciado nas velocidades relativas da hidróxi-metilação e da polimerização. Em geral, a hidróxi-metilação é favorecida em pH alcalino e em uma alta relação formol-fenol, enquanto que a polimerização é acentuada em pH ácido e baixa relação formol-fenol. Na prática, a diminuição da funcionalidade implica em aumento da massa

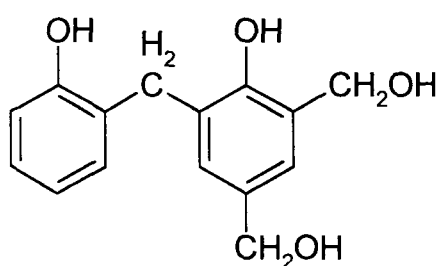
molecular do polímero (PIZZI, 1983). A formação destes retículos ou ligações cruzadas ocorre usualmente na presença de calor, e a condensação ou o aumento da massa molar pode-se dar entre dois grupos metilol, formando ligações tipo éter-metilênica ou entre um grupo metila e um hidrogênio ativo (orto ou para), formando pontes metilênicas (difenilmetano), conforme demonstrado na Figura 3 (SKEIST, 1977).

A temperatura e o pH produzem efeitos nas características finais do produto da reação entre o fenol e o formaldeído. Devem ser consideradas as seqüências de três reações; a adição do formaldeído ao fenol, o crescimento da cadeia ou a formação do pré-polímero e, finalmente, as ligações cruzadas (*crosslinking*) ou reações de cura mostrado na Figura 4. A taxa de reação do fenol-formaldeído em pH de 1 a 4 é proporcional à concentração do íon hidrogênio, enquanto que acima do pH 5, é proporcional à concentração dos íons hidroxilas.

FIGURA 3 - LIGAÇÕES ÉTER-METILÊNICA E LIGAÇÕES METILÊNICAS (SKEIST, 1977)

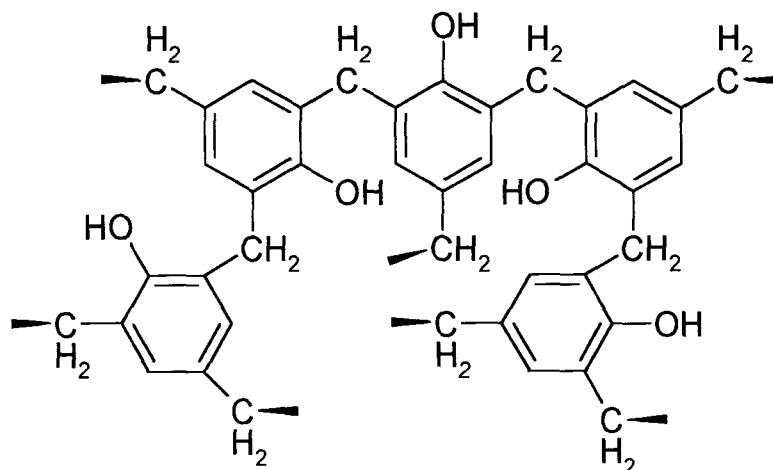


(a)



(b)

FIGURA 4 - ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DO POLÍMERO APÓS A CURA



3.4.3 Estágios de cura da resina fenólica

A resina fenólica apresenta três estágios de cura. O estágio A (resol) representa o início da condensação do fenol com o formaldeído. Nesse estágio a resina formada apresenta em sua composição, principalmente os álcoois fenólicos, como o metilolfenol, e os polialcoois. Também devido a alguma reação de condensação é provável que existam presentes os éteres de metileno, grupos de metilol derivado de difenilmetano, e talvez, metilenoquinona ou seus polímeros. LEBACH (1913) nomeou esse estágio de resol, juntando a palavra do latim resina, com o sufixo ol, que se refere à solubilidade em álcalis e à provável presença de grupos hidroxilas. Nesse estágio a resina é solúvel em álcool, éster, cetonas, fenóis e alguns éters, e é insolúvel em hidrocarbonetos e óleos.

O estágio B (resitol) representa o estágio de condensação. A resina não é mais solúvel em álcalis, porém solúvel em uns poucos solventes, como o fenol em ebulição, a acetona, o hidróxido de sódio aquoso e no tetrahidronaftaleno. Nesse estágio não ocorrem as ligações

cruzadas, e por isso a resina ainda é amolecida pelo aquecimento e endurecida ao se resfriar, parecendo-se com o comportamento da borracha.

O estágio C (resite) representa o estágio final de polimerização, com a ocorrência de grande quantidade de ligações cruzadas. A resina torna-se quase que completamente insolúvel e infundível. Não é afetada pela maioria dos solventes orgânicos, ou ácidos, com a exceção de soluções de ácido sulfúrico concentrado, ácido fórmico, nítrico e crômico. Também pode ser dissolvida por soluções alcalinas fortes e aquecidas.

A insolubilidade das resinas em acetona é usada para testar o grau de cura. A temperatura de cura influencia a quantidade de matéria que se torna insolúvel em acetona, após prolongado aquecimento. As propriedades mecânicas de resinas curadas são grandemente influenciadas pelo conteúdo de umidade presente. Isso se aplica também a resinas que contêm cargas, plastificantes e outros ingredientes. A taxa de absorção diminui com o tempo e, nas amostras mais espessas podem não atingir um equilíbrio mesmo após vários meses em água.

3.4.4 Propriedades das resinas fenólicas para uso em compensados

LAMBUTH (1977) demonstrou que certos tipos de resinas do tipo fenol-formaldeído devem apresentar as seguintes propriedades em comum:

- a) Apresentar baixo conteúdo de alcalinos.
- b) Apresentar alta quantidade de grupo metilol. Alternativamente eles podem conter formaldeído livre, ou necessitar de um catalisador inicial que contenha paraformaldeído.
- c) Ter menor massa molecular para as madeiras de folhosas que para as madeiras de coníferas.

- d) Apresentar de 40 a 45% de sólidos e viscosidade entre 150 a 600 cps (centipoise) a 25°C.
- e) Deve apresentar um bom tacking (propriedade de aderência ao contato) na pré-prensagem.
- f) Deve ser resistente ao Dry-out (secagem excessiva da água da cola reduzindo a fluidez).
- g) Apresentar rápido grau de cura
- h) Ter alta porcentagem de ruptura na madeira, em torno de 90%.
- i) Emitir baixo teor de formaldeído livre.

3.4.5 Resinas fenólicas fabricadas com recursos renováveis

O fenol é uma matéria-prima derivada de recursos não renováveis e com a possibilidade de escassez em futuro próximo, as indústrias do setor de beneficiamento de madeira, a partir da década de 80, investiram e incentivaram pesquisas que procurassem substituí-lo das formulações convencionais por recursos renováveis e mais acessíveis (SCHROEDER & THOMPSON, 1990).

Pesquisas visando a substituição de matéria-prima derivada de petróleo por matérias-primas renováveis para a síntese de adesivos fenólicos tem sido objeto de estudo em diversos países. Alguns destes trabalhos baseiam-se na utilização de produtos derivados da carbonização da madeira, principalmente, o alcatrão vegetal. Através de estudos realizados com materiais extraídos do piche vegetal, percebeu-se que alguns produtos apresentam comportamento similar às resinas fenólicas, devido ao alto teor de hidroxilas fenólicas encontradas nas amostras. Diante disto, muitos estudos empregando o alcatrão de eucalipto como precursor de resinas fenólicas vêm sendo desenvolvidos.

Nos Estados Unidos, diversos trabalhos de pesquisa foram realizados desde os anos 30, visando a recuperação de fenol de óleos de petróleo ou do alcatrão mineral através de processos de extrações ácido-base e solventes (STEWART, 1939).

HÖRINGKLEE (1962) descreveu processos para a separação do fenol de óleos e da água também através do uso de solvente e posterior evaporação.

GALLIVAN *et al.* (1980) desenvolveram uma metodologia para o fracionamento do óleo obtido da pirólise de materiais lignocelulósicos para obtenção de frações fenólicas e substituição do fenol em fabricação de resinas fenólicas. Nesse trabalho, as extrações foram realizadas utilizando-se ácidos, bases solventes e evaporações.

CHUM *et al.* (1993) desenvolveram um processo semelhante trabalhando-se com óleo obtido de pirólise rápida, em temperatura entre 450 °C a 600 °C e que, segundo a autora, mantém os produtos em estado de monômero e oligômero, diferenciando-se de outros processo em que o produto obtido apresenta alta massa molecular devido a reações de condensação. Após esse processo de obtenção do óleo, foram realizadas extrações com solventes orgânicos e soluções alcalinas para a obtenção de compostos fenólicos e neutros isentos de carboidratos e de ácidos carboxílicos.

ROY *et al.* (2000) apresentaram uma metodologia de extração de óleos fenólicos por pirólise e condensação em pressão e temperatura controlada, reduzindo-se o número de etapas de extração líquido-líquido que os outros processos exigiam.

No Brasil, trabalhos de ELDER (1979) e MACIEL (1989) substituíram o fenol de formulações adesivas padrão por creosoto vegetal e utilizaram lâminas de madeira para os ensaios de colagem, observando, entretanto, baixos desempenhos na colagem. PIMENTA (1995), testou o

alcatrão na fabricação de resinas fenólicas bem como o óleo obtido de destilação à temperaturas de até 270 °C. Os resultados obtidos demonstraram que poderia haver substituição de até 15% do fenol por alcatrão ou pelo seu óleo, sem alterar as propriedades do adesivo de colagem da madeira. Observou-se nesse trabalho, a necessidade de maiores tempos de prensagem ou a adição de um agente de cura para a redução desse tempo e ainda que possivelmente a colagem não era resistente a umidade pois os testes de cisalhamento foram realizados em amostras a seco .

EGREJA (1999) apresentou metodologia de clivagem de compostos fenólicos do óleo de alcatrão obtido em temperatura entre 180 °C e 300 °C, através do uso de ácido bromídrico (HBr). Foi sugerido que o uso deste procedimento permitiria a obtenção de resinas com melhores propriedades, mas também os ensaios dos compensados não puderam ser realizados em corpos-de-provas submetidos à fervura, pois a cola não apresentou resistência .

O uso dessa técnica de clivagem utilizando o ácido bromídrico gera um subproduto indesejado, o brometo de metila que é utilizado como inseticida e fumigante, para tratamento do solo, controle de formigas e fumigação de produtos de origem vegetal, sendo portanto considerado prejudicial à saúde humana, e ainda por contribuir com a destruição da camada de ozônio.

O Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP) iniciou uma campanha de conscientização mundial que culminou com a assinatura do Protocolo de Montreal, em 1987, sobre as substâncias que destroem a camada de ozônio. O Brasil aderiu ao cronograma estabelecido para os países desenvolvidos, tomando a importante decisão de proibir o uso do brometo de metila em 2006. A única exceção prevista é para os tratamentos quarentenários que deverão ser proibidos apenas em 2015.

A utilização dos óleos de alcatrão para a síntese de resinas fenólicas, com a finalidade de fabricar compensados com resistência a umidade, necessitam de uma purificação para extração dos ácidos orgânicos presentes na sua composição, entre os quais, os carboxílicos de alta massa molecular, que inibem a reação da síntese da resina fenólica por diminuir o pH da reação e ainda por concorrer com o formaldeído na substituição do fenol, produzindo ligações lineares e não as ligações ramificadas, desejadas por melhorarem as propriedades de cura do polímero formado. Várias pesquisas no passado foram realizadas para a isolamento dos componentes fenólicos do óleo de alcatrão, e assim alguns processos foram desenvolvidos, porém alguns são inviáveis industrialmente devido ao alto custo do processo.

3.5 COMPENSADOS

O termo compensado é freqüentemente usado para descrever os materiais de madeira compostos de lâminas coladas formando ângulo de 90 graus entre si, e coladas com um adesivo apropriado.

Historicamente o compensado tem a sua origem, no ano de 1500 a.C., no Egito, em pinturas encontradas por arqueologistas. Essas pinturas retratam homens cortando a madeira em lâminas com uma machadinha, além de um pote sobre o fogo, representando provavelmente o aquecimento da cola que, naquela época, só poderia ser de origem animal (MCDONALD, 1977).

Nos Estados Unidos, durante o século XIX, o compensado passou a ter diferentes aplicações como para portas, escrivaninhas, cadeiras, máquinas de costura e móveis em geral. Os adesivos utilizados até o ano de 1920 eram baseados em cola de origem vegetal e animal. Na década de 30, iniciou-se o uso de adesivos sintéticos, como as resinas de uréia-formaldeído e de fenol-formaldeído.

3.5.1 Montagem dos compensados

A montagem do compensado é função da relação dos materiais, pessoas, máquinas, tempo, temperatura e umidade.

O tempo de montagem, “*assembly-time*”, é contado desde o ponto que a lâmina seca recebe a cola dos rolos de impregnação, que nesse momento chamaremos de encoladeira, até o momento em que o conjunto de lâminas recebe pressão e temperatura para a cura do adesivo (FRANICH, 1979).

O compensado pode receber linhas de colagem que desenvolvem resistência mesmo em prensagem a frio em temperaturas de 21°C a 37°C, no caso de resinas UF (uréia - formaldeído) com catalisador. Porém, geralmente, as linhas de colagem são curadas a quente, com temperaturas que variam entre 121°C a 160°C. Por outro lado, todas as resinas fenólicas para uso em compensados são prensadas a quente (FRANICH, 1979).

O compensado é montado em batelada. O número de painéis prensados a quente numa batelada, depende da capacidade da prensa.

O conceito de colar camadas finas de lâminas, formando-se um ângulo reto entre as lâminas adjacentes, permite homogeneizar a distribuição de resistência ao longo de toda a chapa. A madeira é mais resistente na direção das fibras do que perpendicularmente às mesmas. Isso também é verdadeiro para as lâminas, que são de 20 a 35 vezes mais rígidas e mais resistentes ao longo das fibras. Pela alternância da direção das fibras em 90 graus entre cada camada de lâmina, obtêm-se uma diminuição da diferença das resistências na direção do comprimento e da largura da chapa. Essa forma de construir o compensado previne das rachaduras, que ocorrem com grande facilidade na madeira ao longo das fibras.

Outra característica importante da madeira a ser considerada é a instabilidade dimensional em relação às variações climáticas de umidade e temperatura. A madeira pode variar a sua dimensão em até 12 % na posição transversal das fibras, e menos de 1 % ao longo dela, quando em condições de alto teor de umidade e submetida à secagem excessiva. O compensado, por sua vez, retrai ou incha tanto ao longo como transversalmente às fibras em apenas 1% ou até 2%, devido a essa combinação de lâminas (HUDGENS, 1981).

3.5.2 Preparação e aplicação de cola

Naturalmente, todos os ingredientes utilizados na formulação da cola influenciam no resultado de adesão, e deste modo, é importante uma boa tecnologia de mistura. A quantidade de resina juntamente com os conceitos de formulação determinará certamente a adesão básica. Se a resina fenólica fabricada for menos concentrada, a formulação de cola irá requerer menos adição de água do que para uma resina com maior teor de sólidos.

O método convencional de aplicação de cola aos compensados é o de impregnação em rolos. Esse método, envolve a passagem de lâminas entre rolos de impregnação, que aplicam tanto na superfície superior como também na inferior. Essas máquinas de aplicação de resina são projetadas para serem bem precisas e padronizadas. São constituídas de dois rolos recobertos de borracha com ranhuras que são ajustadas pela abertura entre eles para que possam receber diferentes espessuras de lâminas. Os rolos de borracha puxam a lâmina por meio de uma ação sincronizada de rotação e transferem uma camada de adesivo para a lâmina. Ao lado do rolo de borracha, está um outro rolo de metal, o rolo doutor, o qual está afastado do rolo de borracha em 0,0025m e tem a função de regular a quantidade de adesivo que o rolo de borracha recebe ao rodar. Conforme a lâmina passa por entre os dois rolos de borracha, essa mesma medida de adesivo é transferida para a lâmina. Caso a

espessura da lâmina seja irregular, a gramatura de cola transferida será também irregular.

A seleção do material que recobre o rolo é importante e muitas alterações têm sido feitas a fim de que as propriedades da borracha utilizada nos rolos atendam às necessidades da fábrica de compensado. A borracha denominada de Buna tem como atribuição a resistência aos óleos e também à substâncias químicas alcalinas. Já a de estireno e butadieno (SBR) tem uma resistência inferior ao óleo, mas é a preferida pelas indústrias de compensado que utilizam o pinus, devido ao baixo custo e a durabilidade em sistemas com resinas fenólicas. O Neopreno é comumente usado em resinas uréia-formaldeído na indústrias de compensados que utilizam a madeira de maior densidade.

Os rolos de borracha são ranhurados com certas especificações, para que maior quantidade de cola seja transferida para a lâmina. Aproximadamente 90% dos rolos de impregnação para fábricas de compensado de pinus usam a norma de especificação de ranhuras da WAMTA (Wood Adhesive Manufacturers Technical Association) nº11 que permite gramaturas entre 244 a 268 g/m² de resina fenólica com 6500±2000 cps de viscosidade a 25°C (SELLERS , 1985).

3.5.3 Tempos de montagens do pacote de chapas

Esse tempo é registrado no momento em que a primeira lâmina recebe cola, e termina com a última lâmina do pacote de chapas. Esse tempo pode variar de 2 minutos a 15 minutos por conjunto de chapas.

3.5.4 Tempos de espera até a pré-prensa

Inicia-se com a montagem da primeira chapa e termina no momento que se aplica pressão na prensa a frio ou a quente. Também esse tempo pode ser considerado como sendo o tempo da montagem da

última chapa até o carregamento da mesma na pré-prensa. Esse tempo geralmente não deve ser superior a 20 minutos (SELLERS, 1985).

A temperatura das lâminas tem um efeito acentuado na perda de solvente do adesivo. Por meio de um ajuste do “*stand-time*”, o efeito da temperatura da lâmina pode ser otimizado. Se a temperatura das lâminas for muito alta (acima de 43°C), o “*stand-time*” deve ser reduzido. O contrário também pode ser feito, como no caso de lâminas com temperatura abaixo de 20°C.

Uma maneira de ajustar a umidade da lâmina pode ser feita aumentando-se a gramatura de cola aplicada sobre as lâminas, sendo nesse caso necessário reajustar o “*stand-time*” (SELLERS, 1985). Porém esse método aumenta o custo de produção, e assim deve-se tentar primeiramente alternativas mais econômicas como em aumentar matérias-primas de menor custo, entre as quais, a água e os extensores.

3.5.5 Pré-prensa

O uso de pré-prensa tem geralmente aumentado a qualidade e a produtividade de colagem dos compensados, reduzindo defeitos de produção.

O “*tacking*” da cola, propriedade de aderência ao contato, juntamente com uma boa pré-prensagem, é um dos fatores essenciais para o bom êxito da prensagem final. Esse “*tacking*” é influenciado pelo tipo de adesivo, temperatura e umidade do ambiente, espécie de lâmina, temperatura e teor de umidade da lâmina, gramatura da cola, “*stand-time*”, pressão de pré-prensagem, e tempo de pré-prensagem.

O tempo de pré-prensagem é geralmente de 3 a 5 minutos, mas pode ser aumentado no inverno e diminuído no verão.

A pressão da pré-prensa deve ser de pelo menos 2 kgf/cm² a menos que a prensa a quente. A pressão de pré-prensa está

compreendida na faixa de 8 kgf/cm² a 11 kgf/cm², adequado para as lâminas de pinus (SELLERS, 1985).

3.5.6 Prensagem à quente

O aquecimento da prensa pode ser elétrico, a óleo ou a vapor. Em 1980, 99% das indústrias americanas usavam prensas com pratos aquecidos por vapor para a cura das resinas fenólicas e uréia formaldeído (SELLERS, 1985).

A temperatura de prensagem depende da taxa de transferência de calor através das lâminas.

A umidade das lâminas e a quantidade de cola aplicada a elas, influenciam na condução de calor. Geralmente as lâminas de pinus são secas numa média de 3 a 6%, base seca, para a prensa a quente. A temperatura para a cura do compensado de pinus é normalmente de 140°C a 160°C. A medição e o monitoramento da temperatura de prensagem é feita por meio de termopares instalados nos pratos.

A pressão da prensa depende da densidade dos substratos da madeira, e também do tipo de adesivo usado que, no caso de pinus, pode variar de 12 kgf/cm² a 14 kgf/cm² (SELLERS, 1985).

Temperaturas de prensagem a quente são capazes de atingir 100°C no interior das linhas de colagem, criando vapor. Esse vapor ou volatilização de água deve escapar, e a prensa o tem prendido a uma pressão bem alta. O vapor vem da umidade da madeira e da gramatura de adesivo e escapa para dentro das peças secas da madeira, no centro da chapa e ao redor das laterais. Se uma porção de vapor é criada numa área de vazio da lâmina ou buraco de nó, poderá romper a chapa depois da abertura da prensa. Esse rompimento é chamado de estouro, podendo algumas vezes ser visível e audível. Se a umidade for muito alta, pode ocorrer a delaminação da chapa ao sair da prensa (SELLERS, 1985).

3.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia é o processo instrumental de medição baseado nas propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética em alguma região do espectro eletromagnético. A porção do espectro percebida pelo olho humano (região visível) está compreendida entre comprimentos de onda de 380 nm e 780 nm, (nm é uma unidade de medida que corresponde a 10^{-9} m) e, acima desse limite, até cerca de 50.000 nm (faixa entre as regiões do visível e das microondas), a radiação é chamada infravermelha (IV). A região do infravermelho entre $2,5\mu\text{m}$ e $15,0\mu\text{m}$ (2.500 nm a 15.000 nm) concentra o maior interesse na caracterização dos grupos funcionais, embora as regiões do infravermelho próximo ($0,7\mu\text{m}$ a $2,5\mu\text{m}$) e do infravermelho distante ($14,3\mu\text{m}$ a $50\mu\text{m}$) venham demandando maior atenção, ultimamente.

O objetivo da espectroscopia de absorção no Infravermelho (IV) é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do IV. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectro de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido. Mesmo moléculas das mais simples podem produzir espectros extremamente complexos. A análise é feita utilizando-se este fato vantajosamente, comparando o espectro de um composto desconhecido com o de uma amostra conhecida. Determinado o espectro da amostra desconhecida, a correlação pico a pico constitui boa prova de identidade, visto ser pouco provável a coincidência de espectros de dois compostos diferentes. Embora o espectro no IV seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos originam bandas mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de grupos funcionais que permite a obtenção de informações úteis para a identificação de estruturas, através de simples exame do espectro e consulta às Tabelas. Os espectros de I.V., em conjunto com outros dados

espectrais, são úteis para a determinação das estruturas de moléculas (CHANG, 1971).

3.7 CROMATOGRAFIA

A cromatografia é essencialmente um método físico de separação em que os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases, uma das quais estacionária e outra móvel através da primeira. A cromatografia ocorre como resultado de processos repetidos de adsorção e desorção durante o movimento dos componentes da amostra ao longo da fase estacionária, e a separação é devida à diferença de constantes de distribuição de cada um dos componentes da amostra. A distinção entre os principais métodos cromatográficos é feita em termos das propriedades da fase móvel.

A Cromatografia Líquida de Alta Resolução (CLAE) é a técnica de separação analítica mais utilizada entre as existentes. A fase móvel nesse tipo de cromatografia é um líquido o qual é submetido a uma vazão sob pressão através de uma coluna.

A fase estacionária por onde passa a fase móvel, é definido como o material de preenchimento da coluna. Para o estudo de polímeros, utiliza-se como fase estacionária um gel, chamando-se por isso cromatografia de permeação de gel ou CPG.

A Cromatografia por Exclusão de Tamanho, ou Cromatografia de Permeação em Gel (CPG) é uma técnica cromatográfica aplicada particularmente a espécies de alta massa molecular.

A separação é efetuada por passagem através de uma coluna cujo enchimento consiste num material poroso, de modo geral um gel orgânico. As moléculas de dimensões mais reduzidas passam através dos poros, sendo as restantes excluídas. A fixação das moléculas de maiores dimensões é, pois, menor, sendo eluídas em primeiro lugar. As moléculas

de dimensões médias passam através de alguns poros, sendo eluídas numa fase posterior.

Finalmente, as moléculas de dimensões mais reduzidas que possuem um raio hidrodinâmico inferior ao dos poros do gel, penetram estes últimos, sendo eluídas em último lugar.

Uma vez que a cromatografia de permeação em gel (GPC) constitui um método relativo e assim, deve-se efetuar uma calibração. Para tal, podem utilizar-se padrões de poliestireno de cadeia linear, com uma distribuição limitada, e massas moleculares médias (M_n e M_w) e distribuição de massas moleculares conhecidas.

A curva de calibração apenas pode ser utilizada na determinação da massa molecular da amostra desconhecida caso as condições de separação da referida amostra e dos padrões tenham sido selecionadas de modo idêntico.

A cromatografia aplicada para a análise de polímeros fornece resultados que permitem entender melhor o seu comportamento em função de sua distribuição de massa molecular numérica, M_n , e da massa molecular mássica, M_w , (MANO, 1991).

As resinas fenólicas utilizadas na fabricação de compensados devem apresentar boas características de adesão, e isso pode ser medido pela força necessária para romper a linha de colagem entre uma lâmina e a outra, quando submetidas ao ensaio de cisalhamento.

O grau de difusão da resina para o interior da lâmina e a sua polimerização com o calor, são fatores que dependem de sua distribuição em massas moleculares. O conhecimento da distribuição das massas moleculares entre as diversas resinas fabricadas nesse trabalho foi importante para a interpretação dos ensaios de performance.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ALCATRÃO VEGETAL E FRAÇÕES DE DESTILAÇÃO

A empresa Biocarbo Indústria e Comércio forneceu os óleos de alcatrão e três tipos de piches para serem usados nesse trabalho.

Os óleos de alcatrão foram obtidos através de destilação fracionada, e de seus respectivos resíduos de destilação, os piches. As frações recebidas de óleos do alcatrão foram obtidos por destilação a vácuo e as temperaturas de cada uma das três frações foram respectivamente de; 105 °C a 180 °C para a fração B (óleo 1), 180 °C a 240 °C para a fração C (óleo 2), e acima de 240 °C para a fração D (óleo 3). A fração aquosa denominada de A, não foi considerada por apresentar na sua constituição excesso de água e outros componentes leves como o metanol e o ácido acético, que não eram de interesse nesse trabalho.

4.2 TRATAMENTO DE PURIFICAÇÃO DO ALCATRÃO

Foram realizados alguns procedimentos de tratamento dos óleos de alcatrão, baseando-se em procedimentos realizados por alguns autores, com objetivo de adaptar e de encontrar a melhor maneira de purificar os mesmos. Alguns desses procedimentos, devido à grande quantidade de solventes utilizados e posteriormente à necessidade do uso de evaporação, foram descartados por serem inviáveis industrialmente devido ao elevado custo do processo.

Realizou-se a extração conforme procedimento de CALVET (1931) citado por MACIEL (1989), no qual o óleo de alcatrão foi submetido ao tratamento com solução de soda a 10 %, na relação em massa, alcatrão / óleo, de 1:1. Observou-se que esse procedimento não se aplicava aos óleos de alcatrão em questão, pois havia a formação de precipitado na solução. A concentração de soda foi reduzida até 2,5%,

quando houve então a separação de fases, constituídas por óleos neutros e uma outra, aquosa e mais densa, formada por fenolatos e os sais dos ácidos carboxílicos. Após separação em funil de decantação, recolheu-se a fase aquosa e fez-se o tratamento com solução de ácido sulfúrico a 5 %, também na proporção de 1:1, ocorrendo nova separação de fase, ficando na superfície a fase constituída de fenóis brutos e ácidos orgânicos e, na fase aquosa, o sulfato de sódio. Esse tratamento devido a presença dos ácidos orgânicos que não se separou dos compostos fenólicos foi descartado, e assim procedeu-se na seleção de outra metodologia.

Conforme metodologia descrita por GALLIVAN & MATTSCHER (1980), realizou-se o fracionamento do óleo, utilizando-se solução de soda a 2,5 %, para solubilizar a fração neutra em éter e assim separar da fração contendo os grupos fenólicos e os ácidos orgânicos. Como se pretendia determinar o rendimento dos fenóis obtidos por esse processo, optou-se por descartar a fração neutra e assim procedeu-se com o tratamento da fração contendo os grupos fenólicos e os ácidos orgânicos, fazendo-se uma adição de solução de ácido sulfúrico a 5% e mais uma extração com o mesmo solvente, que segundo os autores, torna o fenol solúvel e o ácido orgânico não, e finalmente com a destilação da fração fenol e solvente, obtiveram-se os fenóis brutos. Devido ao baixo rendimento obtido em relação à grande quantidade de extrações e destilações, essa metodologia foi desconsiderada.

CHUM et al. (1993) descreveram um processo para o isolamento dos grupos fenólicos e neutros do alcatrão, obtido por pirólise rápida, utilizando o solvente acetato de etila e bicarbonato de sódio.

Baseando nesse estudo foi realizada a mistura para cada fração do óleo de alcatrão em tubos de ensaios, misturando-se com agitação 5 ml de acetato de etila com 5 ml de óleo. Observou-se não haver separação de fase alguma, contrariando o resultado obtido pelos autores que afirmaram haver a presença de materiais insolúveis do tipo carboidratos e seus derivados, que se separaram do óleo de alcatrão,

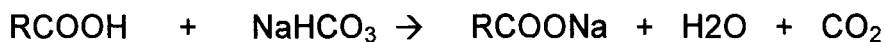
podendo afirmar assim que os óleos em estudo não apresentavam em suas composições esses materiais insolúveis.

Após essa etapa, foi feita a adição de soda a 2,5 % e ocorreu separação de fases, uma fase clara no fundo do tubo de ensaio e contendo ácidos e uma fase escura na parte superior do tubo, contendo os grupos fenólicos. Dessa fase menos densa, retirou-se 5 ml e a transferiu para outro recipiente e adicionou mais 5 ml de solução a 5% de H_2SO_4 e após agitação e repouso, observou ocorrer a separação de fase, ficando na parte superior os fenóis, e na inferior a parte de sais de ácido carboxílicos. O mesmo procedimento foi feito utilizando-se o ácido clorídrico, HCl , e observou-se haver a separação, porém a fase com os grupos fenólicos, ficou na parte inferior do recipiente, e isso se deve devido a diferença de densidade entre os ácidos, pois o ácido sulfúrico apresenta maior densidade, $d = 1,84 \text{ g/ml}$, e o ácido clorídrico apenas $d = 1,21 \text{ g/ml}$. Esse procedimento é aplicado quando se deseja isolar somente os grupos fenólicos do alcatrão e como na fabricação de resinas fenólicas é utilizado o formaldeído, os quais estão presentes em pequena concentração nos neutros do óleo de alcatrão, optou-se em fazer a purificação dos óleos de alcatrão somente com o bicarbonato de sódio.

A vantagem do uso de Bicarbonato de Sódio, no lugar da soda, é a não formação dos fenolatos, evitando-se a necessidade do tratamento com ácido para decompô-los em fenóis posteriormente. Procedeu-se assim para a obtenção dos grupos fenólicos e neutros dos óleos, isentos de ácidos carboxílicos.

A reação dos óleos com o bicarbonato de sódio comprovaram a presença de ácidos carboxílicos (MORRISON & BOYD, 1996), devido a grande quantidade de CO_2 desprendida da amostra de óleo purificado.

A reação que ocorreu pode ser descrita conforme equação abaixo:



O ácido carboxílico pode ser separado de compostos não ácidos, pela sua solubilidade em solução aquosa de base e da insolubilidade dos últimos nesse meio. Forma-se nessa reação o sal de ácido carboxílico que é solúvel em água e dessa forma separa-se da porção do óleo que possui os componentes fenólicos.

Diante do que foi exposto, a metodologia usada para a purificação das três frações dos óleos de alcatrão foi a de lavagem por quatro vezes, com solução de bicarbonato de sódio a 5 %, na relação mássica 1:1. Partiu-se de 500 g de óleo e adicionou-se 500 g de solução de bicarbonato de sódio a 5%. A cada lavagem de extração, deixava-se a mistura em repouso num balão de decantação, até haver separação de fases entre os grupos fenólicos juntamente com os neutros, da solução aquosa contendo os ácidos orgânicos. Essa fase era pesada e a ela era adicionada a mesma quantidade de solução de bicarbonato para a próxima lavagem de extração. A quantidade de lavagens foi determinada pela medição de perda de massa pela extração dos ácidos orgânicos, até a obtenção de uma variação desprezível.

4.3 FORMULAÇÕES DAS RESINAS FENÓLICAS

As resinas fenólicas foram fabricadas com matérias primas (formol, fenol, soda) utilizadas na fabricação das resinas da Empresa GVA IND e COM S.A. e mais o material fornecido pela Empresa Biocarbo para substituição do fenol.

As formulações das resinas fenólicas foram baseadas na substituição de 25 e 50 % do fenol e do formaldeído em 8 % pelos óleos de alcatrão e seus resíduos. Também foi considerada a redução de parte do formaldeído nas formulações das resinas, conforme trabalhos de caracterização do óleo de alcatrão realizados por CHUM *et al.* (1993), que indicaram a presença de aldeídos permitindo assim, substituir parte do formol necessário na formulação da resina fenólica, sem comprometer a reação de síntese.

Na fabricação das resinas, foram utilizadas matérias-primas com as seguintes concentrações; fenol a 92%, formaldeído a 37%, soda cáustica a 50% e mais os extratos do alcatrão.

Para a execução dos ensaios de caracterização, selecionaram-se apenas as resinas fabricadas com substituição de 25 % do fenol pelo óleo de alcatrão, pois, as resinas feitas com substituição de 50 % não passaram nos testes preliminares de resistência à fervura. Foram portanto selecionadas 06 resinas, entre 20 resinas fabricadas, para as execuções dos ensaios de cisalhamento das linhas de colagem e para as caracterizações por cromatografia e infravermelho. As resinas selecionadas consistiram de três resinas fabricadas com os óleos 1, 2 e 3 do alcatrão sem purificação, e de três resinas fabricadas com os mesmos óleos purificados.

A Tabela 6 apresenta as formulações das resinas fabricadas utilizando os óleos 1, 2 e 3, com substituição do fenol em 25 e 50% e o formaldeído em 8 %. Primeiramente, adicionou-se ao reator o fenol misturado ao óleo de alcatrão e, o formaldeído posteriormente. A soda foi adicionada em três etapas, consistindo de 50% no início e 25% nas etapas seguintes. Ao adicionar a primeira soda, iniciou-se a contagem do tempo da reação e a taxa de aquecimento foi feita a aproximadamente de 2 °C por minuto, até atingir a temperatura da condensação que foi mantida a 85 °C até o momento do resfriamento. Na adição da soda,

diminuiu-se a temperatura da reação para 70 °C afim de, não ocorrer o risco de fervura da resina, devido ao caráter exotérmico da reação.

TABELA 6 - FORMULAÇÕES DAS RESINAS FABRICADAS COM DIFERENTES FRAÇÕES DE ÓLEO DO ALCATRÃO VEGETAL.

TIPO	PADRÃO	25% Subst.	50% Subst.
Fenol	27%	20.25%	13.50%
Formol	48%	44.16%	44.16%
Soda	14%	14%	14%
Água	7%	7%	7%
Uréia	4%	4%	4%
Óleo	0%	7%	14%
Total	100%	100%	100%

4.4 FABRICAÇÃO DAS RESINAS

As matérias-primas foram adicionadas a um reator de aço inox, com capacidade de 4 litros, composto de uma serpentina de cobre para aquecimento ou resfriamento interno, um agitador com frequência de 120 rpm (rotações por minuto), um condensador de vidro e termômetro de mercúrio.

A reação de condensação foi efetuada em sistema de refluxo, com agitação constante e temperatura controlada. O tempo de reação de cada resina foi cronometrado, e o ponto final da reação foi estabelecido através da viscosidade definida para o início do resfriamento da resina.

A viscosidade da resina foi acompanhada com o uso do viscosímetro Gardner (Figura 5), que consiste de tubos de vidros com líquidos calibrados para diferentes faixas de viscosidades. Após a coleta da resina no reator com uma pipeta, a mesma era colocada em um tubo de vidro e fechado para a determinação da viscosidade por comparação com os tubos calibrados. A comparação era feita fazendo-se a

movimentação, ao mesmo instante, dos dois tubos na direção vertical, com um giro de 180 graus de maneira que a bolha de ar presente em cada tubo pudesse subir para a superfície e de acordo com a velocidade de chegada entre cada uma, determinava-se a viscosidade da resina.

A cronometragem do tempo de reação da resina iniciou-se com a adição da primeira metade do total de soda da formulação. Controlou-se a temperatura inicial de maneira a impedir que se elevasse rapidamente, devido ao caráter exotérmico da reação. A temperatura de reação foi mantida em torno de 85 °C

O resfriamento da resina foi feito quando a viscosidade atingiu a letra N , correspondente a 340 cps.

Após o resfriamento a 25 °C, a resina foi armazenada em um galão e conservada em geladeira a 5 °C.

FIGURA 5 - VISCOSÍMETRO GARDNER



4.5 ANÁLISE DAS RESINAS FABRICADAS

Amostras foram retiradas para a realização de ensaios de viscosidade em viscosímetro Brookfield, pH, sólidos, caracterização por cromatografia de permeação em gel (CPG), e análise por espectrometria no Infravermelho (IV).

Produziram-se colas com cada uma das resinas, para usar na montagem dos compensados, que foram submetidos aos ensaios de resistência mecânica para avaliação da qualidade da adesão.

4.6 ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL

As análises em CPG foram realizadas com amostras de resinas dissolvidas em Tetrahidrofurano na presença de ácido-tricloroacético, devido ao caráter altamente alcalino das resinas e, conseqüentemente, sua baixa solubilidade.

As resinas fenólicas do tipo Resol são particularmente difíceis de caracterizar em relação à massa molar devido à presença de soda ser relativamente alta na formulação das resinas e, assim, elas não se solubilizam no solvente usado como fase móvel do cromatógrafo. Tendo em vista essa dificuldade, BAIN & WAGNER (1983), desenvolveram um método para dissolver as resinas com a utilização de solução de ácido tricloroacético a 10 % de concentração em Tetrahidrofurano (THF). Preparando-se 25 ml de solução a 0,25 % de concentração de resina em THF e adiciona-se a solução de tricloroacético até atingir o pH entre 6 e 7.

A distribuição em massas molares aparentes das resinas fenólicas foi analisada em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) da marca Shimadzu, modelo LC 10AD, provido de amostrador automático SIL 10A e detector de rede de fotodiodos ajustado a 290 nm, apresentado na Figura 6.

FIGURA 6 - CROMATÓGRAFO LÍQUIDO DE ALTA EFICIÊNCIA



O método cromatográfico aplicado foi a Cromatografia de Permeação em Gel (CPG), utilizando coluna TSK Gel 2000 HXL a 45°C com a proteção de uma coluna de guarda apropriada. A fase móvel foi o tetrahydrofurano (THF, Carlo Erba) contendo 0,6% de ácido tricloroacético, percolado a uma vazão de 1,0 ml/min. Os dados assim obtidos foram purificados pelo módulo de GPC do software CLASS 10 da Shimadzu, donde foram calculadas as médias aritméticas e ponderada de suas massas molares aparentes. As análises foram sempre feitas a partir de soluções preparadas em THF, cujas concentrações corresponderam a 2 mg/ml. As injeções foram realizadas por amostragem automática e o volume de injeção correspondeu a 20 microlitros.

A calibração do método cromatográfico foi efetuada através da injeção de padrões monodispersos de poliestireno, cujas massas molares corresponderam a 30.000, 9.000, 5.000 daltons, além de fenolftaleína, benzofenona, vanilina, e 2-5-dimetilfenol com massas molares de 318, 182, 152, e 122 daltons, respectivamente. O volume de inclusão do

sistema cromatográfico foi determinado mediante a injeção de tolueno e todas as análises foram realizadas pelo menos em duplicata, cujo desvio padrão relativo não foi superior a 4%.

4.7 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná em equipamento Bomem MB100, a partir de pastilhas em KBr contendo 1% de amostra. Os espectros foram adquiridos de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , sendo que os interferogramas foram coletados antes da aplicação da transformada de Fourier.

As resinas primeiramente foram liofilizadas, e do pó obtido foi misturado ao KBr na proporção de 0,5 mg de resina para 50 mg de KBr seco e através de maceração e prensagem obteve-se as pastilhas para análise.

As amostras dos óleos de alcatrão foram aplicadas diretamente nas pastilhas de KBr, utilizando-se o solvente clorofórmio para facilitar a fixação na pastilha após evaporação.

4.8 PROPRIEDADES DAS RESINAS FABRICADAS

4.8.1 Determinação do pH

O pH das resinas foi medido com um potenciômetro (Figura 7), utilizando-se de soluções tampão de pH 7 e pH 10 para a calibração do aparelho a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

FIGURA 7 - APARELHO DE MEDIÇÃO DE PH



4.8.2 Determinação dos sólidos

A determinação dos sólidos de cada resina foi feita adaptando-se a norma ASTM D-4639-86 para tal finalidade. Pesou-se 5 g de amostra de resina num papel alumínio utilizando-se uma balança analítica. A amostra foi submetida a secagem em estufa, com circulação de ar, por 2 horas a 150°C. Posteriormente a amostra de resina foi colocada em um dessecador para posterior pesagem.

4.8.3 Viscosidade da resina

A viscosidade das resinas foi determinada com a utilização de um viscosímetro de marca Brookfield (Figura 8), modelo LVT. As amostras foram analisadas a 25 °C com *spindle* nº 2, e rotação de 30 rpm, conforme norma ASTM D-2556.

O aumento da viscosidade em função do tempo também foi acompanhado com o objetivo de determinar a reatividade das resinas.

FIGURA 8. VISCOSÍMETRO BROOKFIELD



4.9 FABRICAÇÃO DE COLA

As resinas fabricadas foram utilizadas na formulação de cola para a montagem dos compensados, conforme formulação descrita na Tabela 7:

TABELA 7 – FÓRMULA DAS COLAS

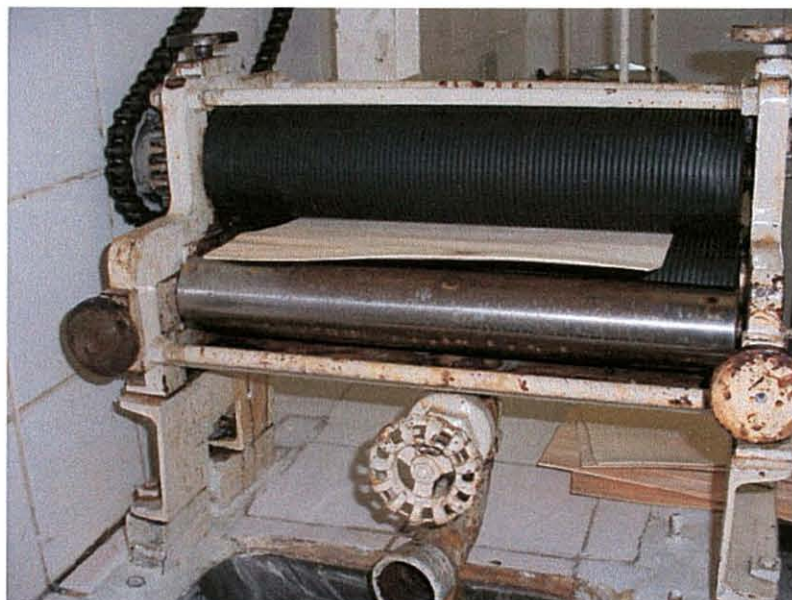
Produto	Composição
Resina	76%
Casca de coco	2%
Fécula	9%
Soda	1%
Água	11%

O tempo de preparo foi de 45 minutos, e os materiais foram adicionados por etapas, em um misturador mecânico e posteriormente numa bateadeira com agitação de 600 rpm. A viscosidade da cola preparada foi analisada em viscosímetro copo Ford de número 4.

4.10 PRODUÇÃO DE COMPENSADOS

Utilizaram-se lâminas de madeira de pinus com dimensões de 30 cm x 30 cm e espessura de 1,5 mm. A umidade das lâminas utilizada foi de aproximadamente 8% e a temperatura de 25 °C. Para cada cola fabricada, foram montadas 6 chapas de 12 mm, composta de 9 lâminas, com a direção das fibras das lâminas perpendiculares entre si. A aplicação da cola foi feita em uma encoladeira mecânica apresentada na Figura 9. A gramatura de cola nas lâminas foi regulada de maneira a obter uma distribuição de aproximadamente 300 g/m² em linha dupla de colagem.

FIGURA 9 - ENCOLADEIRA



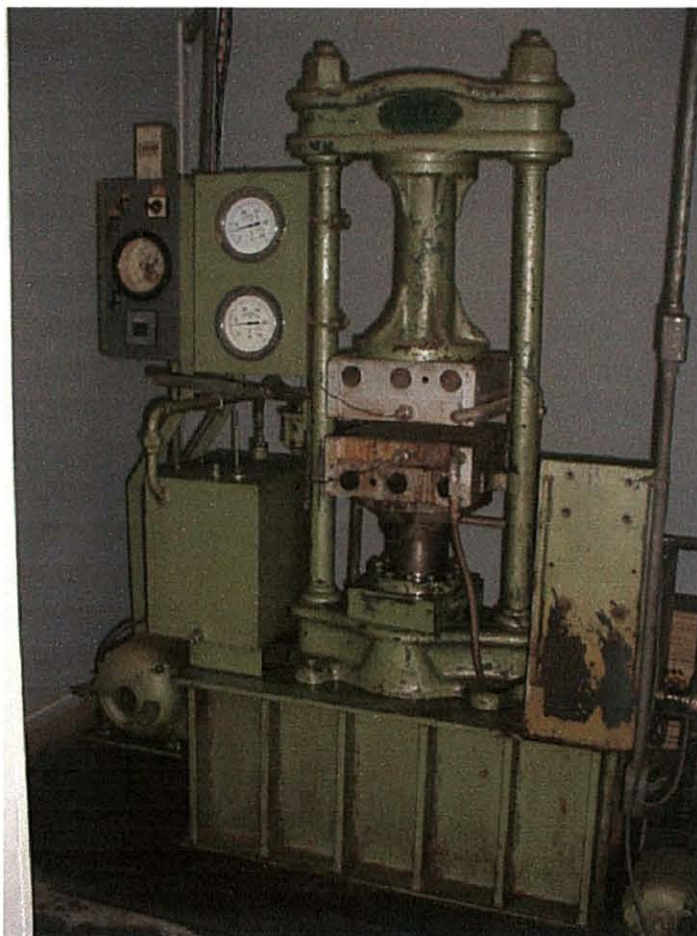
O tempo médio de montagem de cada chapa foi de 5 minutos, e após montar a última chapa, aguardou-se 10 minutos para ser pré-

prensada. A pré-prensagem foi de 5 minutos, com pressão aproximada de 8 kgf/cm².

Após a pré-prensagem a frio, cada chapa foi prensada a quente (Figura 10), por 13 minutos, a uma temperatura de 130 °C, com pressão específica de 12 kgf/cm². As chapas feitas com as resinas elaboradas com os óleos purificados foram prensadas com dois tempos diferentes, de 13 minutos e 15 minutos, para observar a influência do tempo no resultado da colagem.

A prensa utilizada era composta de dois pratos aquecidos com óleo térmico que circulava por resistências, e em cada prato um termopar para medição das temperaturas, e um manômetro para indicação da pressão nominal.

FIGURA 10 – PRENSA COM AQUECIMENTO



As chapas depois de prensadas ficaram acondicionadas à temperatura de 25 °C e umidade relativa de 65% por 48 horas antes da confecção dos corpos de prova .

4.11 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA DE COLAGEM E INCHAMENTO

Uma das chapas foi utilizada para o ensaio de teste de formão (Knife-test), que consiste em abrir a chapa com o uso de um martelo e um formão, e assim, verifica-se qual o percentual de falha na madeira fazendo-se a contagem das fibras de acordo com a norma BS 1088. A Figura 11 apresenta uma das amostras sendo aberta para avaliação da colagem.

FIGURA 11 - ENSAIO DE FORMÃO



Foi separada uma chapa de cada cola fabricada, e dessa chapa cortou-se três amostras na dimensão de 25 cm por 8 cm de largura. Cada uma dessas amostras passou pelo ciclo de fervura que consistiu em

ferver por 4 horas, secar por 20 horas em estufa a 65 °C e finalmente mais 4 horas de fervura de acordo com a norma NBR 9534.

Após essa etapa as amostras foram abertas em 6 partes, sendo três delas referentes à parte da chapa que teve contato com o prato superior da prensa, e foram denominadas de capa 1, contra capa 1 e miolo 1. As outras três partes restantes são referentes ao lado da chapa que teve contato com a parte inferior do prato. Cada uma dessas partes recebeu um valor em porcentagem, que representou o quanto de fibra a cola arrancou da madeira.

O objetivo desse ensaio foi verificar a qualidade da colagem quanto à resistência à água quente de maneira prática e simples, e através do mesmo, separar as amostras, para o ensaio de resistência da colagem ao esforço de cisalhamento (Figura 12).

FIGURA 12 - AMOSTRAS PARA ENSAIO DE ESFORÇO DE CISALHAMENTO



Os testes de cisalhamento que caracterizaram as resinas quanto à sua qualidade de adesão foram realizados somente nas amostras submetidas ao ciclo de fervura e de acordo à norma NBR 9534. Foram

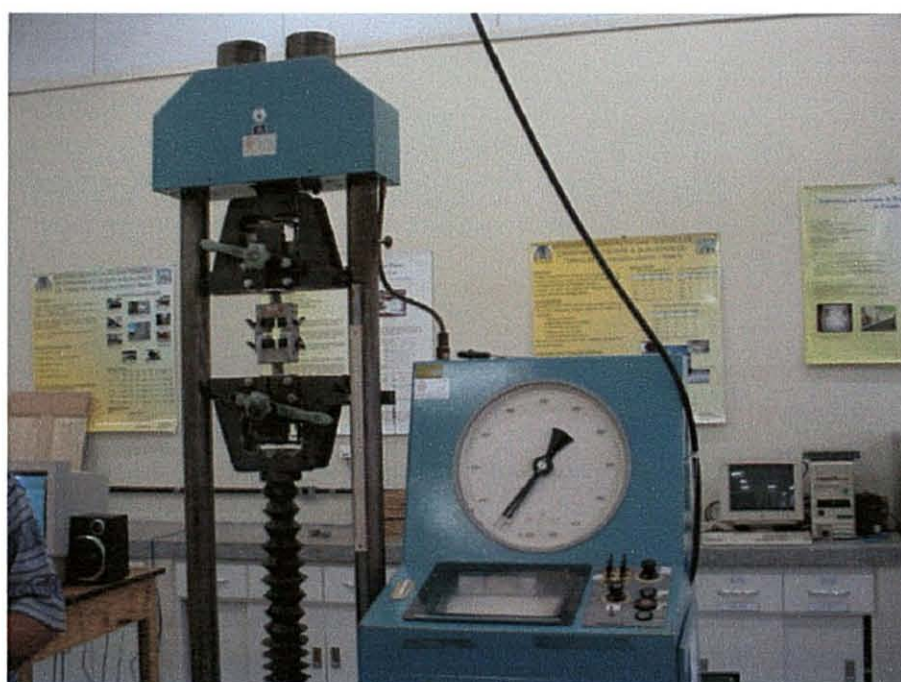
retiradas amostras de duas chapas produzidas nas mesmas condições de pressão e temperatura de prensagem e de cada chapa retiram-se 27 corpos-de-prova na dimensão de 150 mm por 25 mm. Das 54 amostras, selecionou-se 15 amostras para o ensaio a seco e 15 amostras para o ensaio a úmido, de maneira que as amostras fossem representativas de toda a chapa.

Para o ensaio de determinação do inchamento utilizou-se a norma NBR 9535.

As amostras foram identificadas com letras e números, sendo a letra para identificação da resina e o número para as amostras.

O ensaio de resistência à tração foi realizado no laboratório de Tecnologia da Madeira, na UFPR, e o equipamento utilizado foi a máquina universal de ensaios apresentada na Figura 13, com velocidade de separação das garras de 6 mm / minuto e carga de tração de 1,3 KN/min (NBR 9534).

FIGURA 13 - EQUIPAMENTO DE ENSAIO DE ESFORÇO DE CISALHAMENTO



4.12 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os experimentos realizados foram analisados segundo um delineamento inteiramente casualizado com quinze repetições cada. No primeiro experimento os tratamentos representam o arranjo fatorial de três tipos de resinas fabricadas com óleos de alcatrão usados na substituição parcial do fenol, com duas variações para cada óleo, uma sem purificação e a outra com tratamento de purificação. No segundo experimento os tratamentos representam o arranjo fatorial dos três tipos de resinas fabricadas com óleos de alcatrão purificados usados na substituição parcial do fenol com tratamento de purificação e dois tempos de prensagem (13 minutos e 15 minutos). No terceiro experimento foram comparados quatro tratamentos, compostos pelos três tipos de resinas fabricadas com óleos de alcatrão usados na substituição parcial do fenol com tratamento de purificação e a resina padrão. As variâncias dos tratamentos nos três experimentos foram testadas quanto sua homogeneidade pelo teste de Bartlett e as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey em nível de 5 % de probabilidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO ÓLEO DE ALCATRÃO

Os óleos de alcatrão foram analisados quanto ao pH, densidade, e viscosidade, e os resultados obtidos apresentados na Tabela 8.

As frações de óleos conforme já mencionado, são provenientes das três frações de destilação do óleo de alcatrão realizadas em temperaturas compreendidas respectivamente de, 105 °C a 180 °C para o óleo 1, 180 °C a 240 °C para o óleo 2 e acima de 240 °C para o óleo 3. Todos os óleos após a purificação com bicarbonato de sódio, passaram de pH = 3,0 para o pH = 8,0.

TABELA 8 - CARACTERÍSTICAS AVALIADAS NOS ÓLEOS DE ALCATRÃO UTILIZADOS

Tipo de análise	Óleo 1	Óleo 2	Óleo 3
pH	2,51	3,34	2,92
Viscosidade (cps)	6,0	16,5	32,0
Densidade (kg/m ³)	1,09	1,14	1,16

cps : Centipoise

Os óleos das três frações de destilação, apesar de terem uma variação entre si de aproximadamente 2 % em relação à densidade, possuíam uma grande variação em relação à viscosidade. O pH medido mostrou que os óleos eram extremamente ácidos.

Os resultados apresentados na Tabela 9 revelaram que o óleo 1 perdeu grande parte de sua massa inicial com a extração por bicarbonato, indicando a presença de uma maior porção de ácidos orgânicos que os demais óleos. Esses ácidos orgânicos são indesejáveis para a síntese da

resina, pois, além de abaixar o pH da reação e, assim prejudicar na formação das ligações cruzadas, também pode disputar as posições de substituição do fenol com o formaldeído. Os óleo 2 e óleo 3 apresentaram menores perdas de massa, indicativo de possuir baixos teores de ácidos orgânicos.

TABELA 9 - RENDIMENTO DOS ÓLEOS DE ALCATRÃO APÓS PURIFICAÇÃO

Tipo de óleo	Rendimento
1	28 %
2	71 %
3	85 %

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho dos óleos

As Figuras de 14 a 19 apresentam os espectros no infravermelho das amostras dos óleos 1, 2 e 3 antes e após serem purificados com o bicarbonato de sódio, e a Tabela 10 apresenta as atribuições às bandas encontradas nos espectros.

Observou-se que, para os espectros de infravermelho obtidos para os óleos 1, 2 e 3, purificados, ocorreu diminuição da banda de absorção na região próxima de 1750 cm^{-1} , correspondente a vibrações de estiramento do grupo C=O de monômeros de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, confirmando que a purificação com o bicarbonato de sódio foi bem sucedida na remoção dos ácidos orgânicos dos componentes fenólicos.

O espectro de infravermelho do óleo 1, antes da purificação, apresentava na região de 1750 cm^{-1} uma banda mais forte que os demais óleos e após a purificação, observou-se a redução e o aparecimento das bandas nas regiões de 1600 cm^{-1} e de 1500 cm^{-1} , características das vibrações de estiramento C=C do anel aromático em grupos fenólicos.

FIGURA 14 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO ÓLEO 1 SEM PURIFICAÇÃO

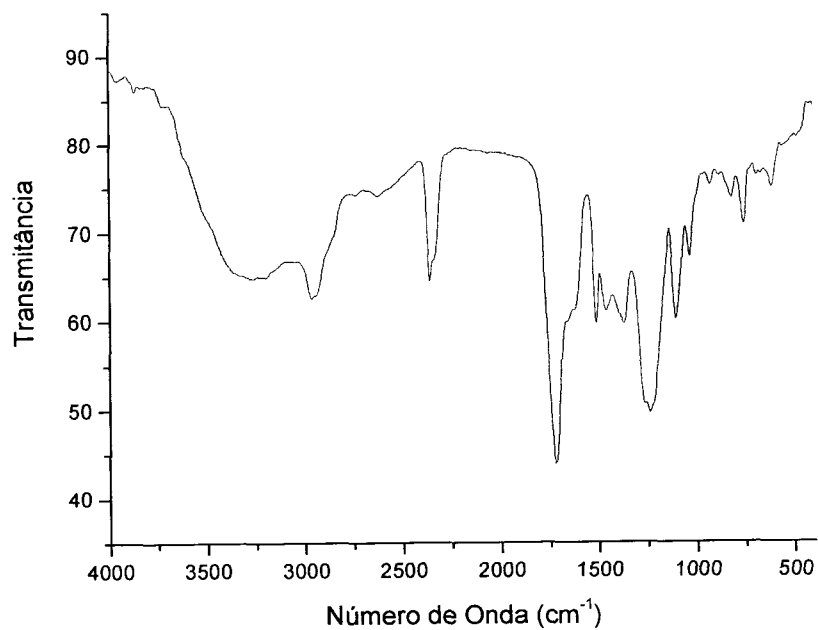


FIGURA 15 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO ÓLEO 1 COM PURIFICAÇÃO

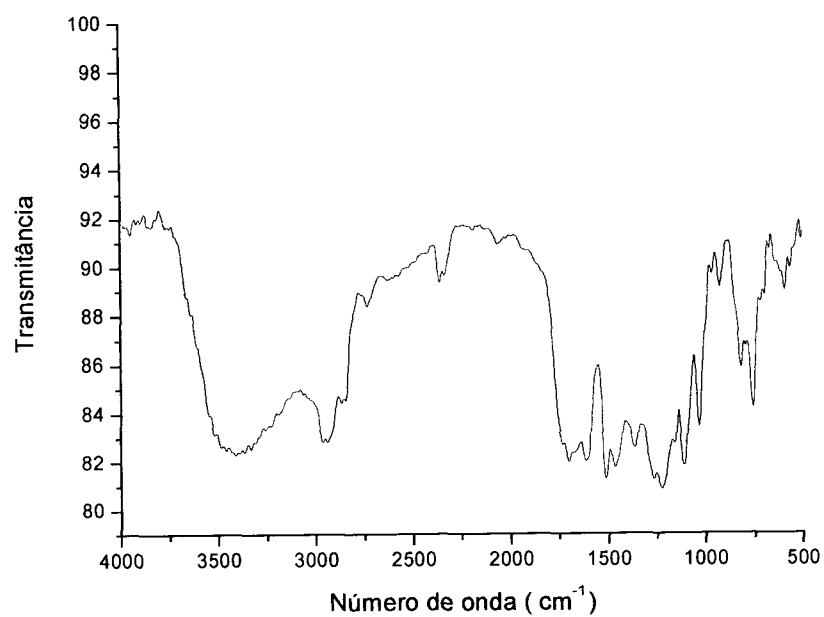


FIGURA 16 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO ÓLEO 2 SEM PURIFICAÇÃO

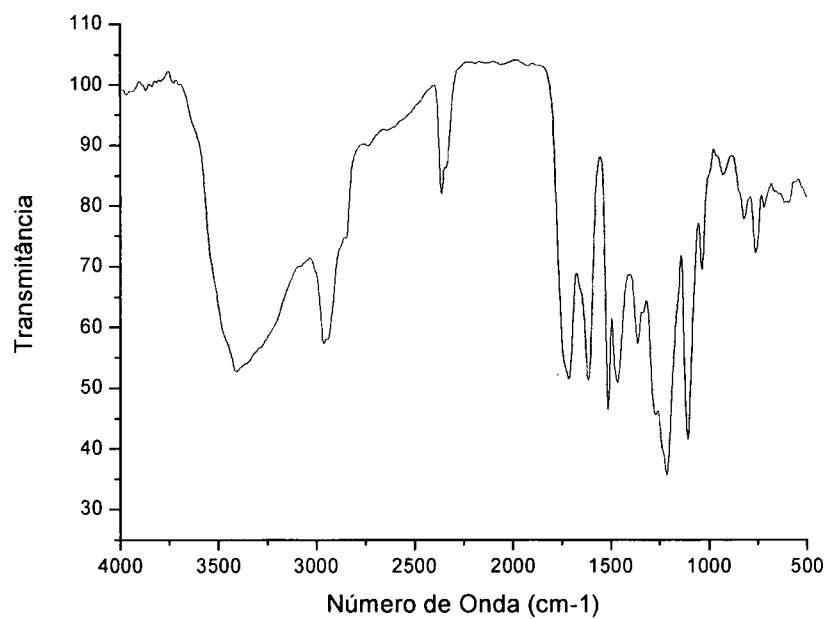


FIGURA 17 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO ÓLEO 2 COM PURIFICAÇÃO

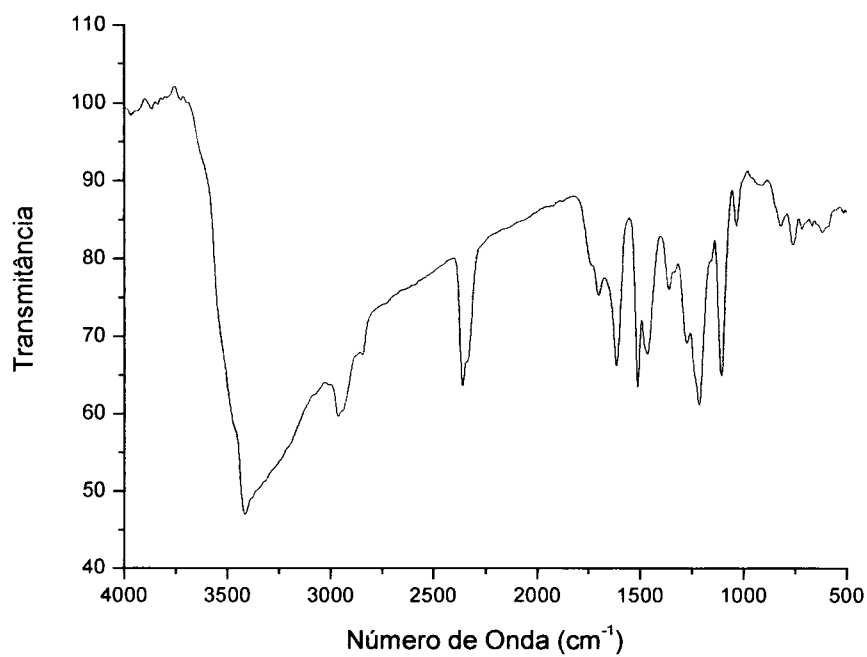


FIGURA 18 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO ÓLEO 3 SEM PURIFICAÇÃO

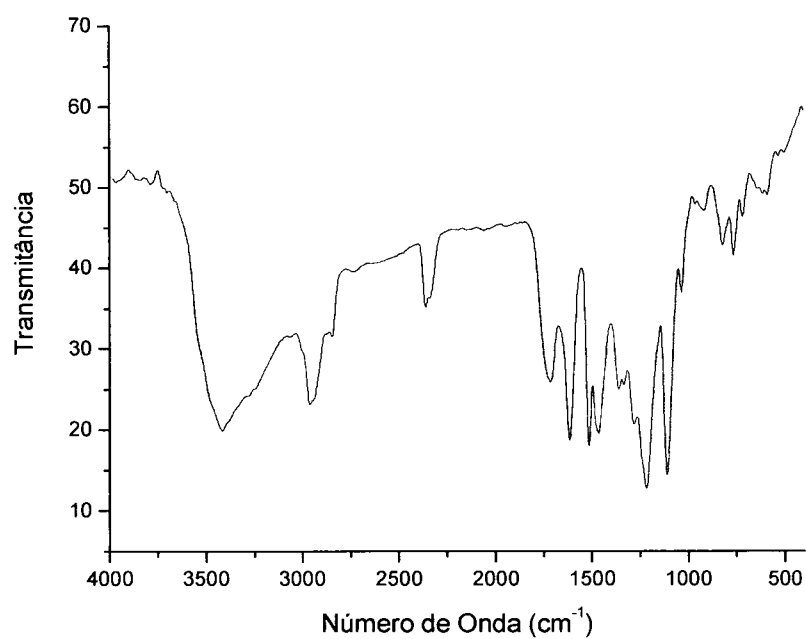


FIGURA 19 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO ÓLEO 3 COM PURIFICAÇÃO

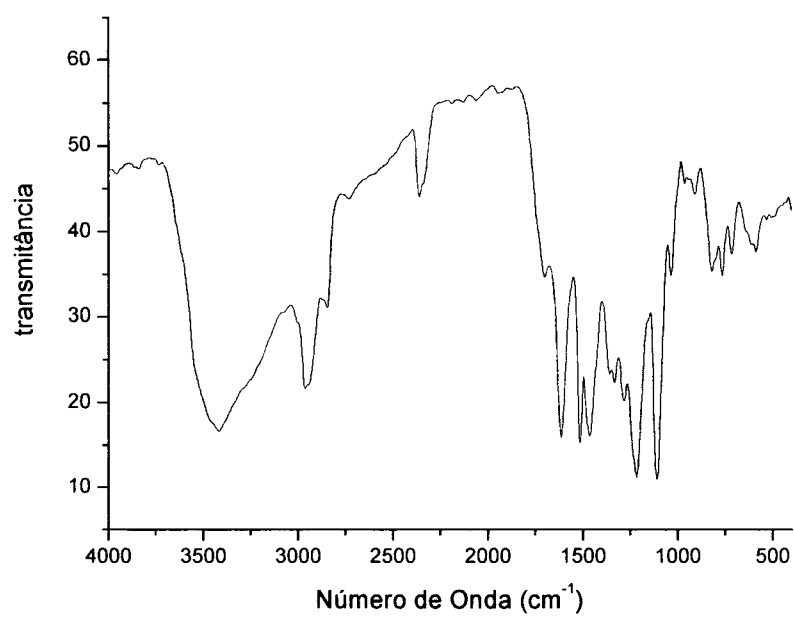


TABELA 10 - CARACTERIZAÇÃO DE ALGUNS GRUPOS FUNCIONAIS EM FUNÇÃO DAS REGIÕES DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Absorção (cm ⁻¹)	Atribuições
3420	deformação axial de O-H
2960-2900	deformação axial de C-H metílicos e metilênicos
1760-1714	deformação axial de C=O de cetonas e/ou grupamentos carboxílicos
1615 1515 1458	deformação axial de C=C do anel aromático
1280-1200	deformação axial assimétrica de C-O-C de éteres alquil-arílicos; deformação axial de C-O de álcoois e fenóis
1106	deformação axial simétrica de C-O-C de éteres alquil-arílicos
1037	deformação axial assimétrica de C-O de éteres e álcoois

*As atribuições das bandas observadas foram feitas com base nas informações de SILVERSTEIN *et al.* (1994).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS RESINAS

As resinas preparadas com os óleos 1, 2 e 3 não purificados, em substituição ao fenol em 25% ou 50%, apresentaram menor tempo de reação de síntese em relação às resinas feitas com os mesmos óleos submetidos à purificação (Tabela 11). A purificação dos óleos, com a retirada dos ácidos orgânicos, aumentou o pH das resinas e provavelmente removeu moléculas de alta massa molecular, possibilitando que a reação de condensação ocorresse com baixo

aumento de viscosidade e como consequência, o tempo necessário para se atingir a viscosidade final foi maior.

TABELA 11 - PROPRIEDADES FÍSICAS DAS RESINAS

Resina	Tempo de Reação (min)	Viscosidade A 25 °C (cps)	Sólidos (%)	pH
Testemunha	252	305	45	11,84
01-óleo1*	440	475	44	11,6
02-óleo3*	277	510	45	10,62
03-óleo3*	218	xx	xx	xx
04-óleo3*	217	510	46	11,04
05-óleo3**	148	950	46	11,34
06-óleo2*	226	440	46	11,00
07-óleo2**	186	585	46	10,77
08-óleo1**	182	xx	xx	xx
09-piche1*	268	470	45	10,92
10-piche2*	233	320	46	11,85
11-piche2*	160	435	46	10,63
13-óleo2P**	291	625	46	12,77
14-óleo2P*	315	470	44	12,09
15-óleo2P*	378	485	45	12,66
16-óleo2P**	343	410	45	12,22
17-óleo2P**	558	445	46	12,70
18-óleo3P*	307	575	46	12,56
19-óleo1P*	188	540	44	12,67
20-óleo2P**	157	485	44	12,46

* - substituição de 25% do fenol

** - substituição de 50% do fenol

P - óleo purificado

Conforme resultados apresentados na Tabela 12, observou-se que as resinas elaboradas com os óleos purificados tiveram menor aumento de viscosidade que as resinas feitas com os óleos não purificados e, que a resina feita com o óleo 3 purificado foi a que

apresentou menor aumento de viscosidade entre as três resinas fabricadas com o óleo purificado.

TABELA 12 - VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO (cps)

Resina - (purificação)	Inicial	Após 15 dias	Após 45 dias
Óleo 1 – sem	475	770	1080
Óleo 2 – sem	440	680	980
Óleo 3 – sem	510	700	810
Óleo 1 – com	540	625	1000
Óleo 2 – com	485	600	785
Óleo 3 – com	575	595	650

5.2.1 Análise de espectroscopia na região do Infravermelho das resinas

Amostras de resinas foram analisadas utilizando-se a espectroscopia na região do infravermelho para a caracterização dos constituintes da cadeia polimérica, permitindo identificar os tipos de ligações e grupos funcionais existentes.

A Figura 20 apresenta os espectros obtidos para a resina testemunha e para as resinas elaboradas com os óleos 1, 2 e 3 sem purificação, justapostos para comparação das bandas de absorção. Observou-se que as bandas de absorção que apareceram nas resinas elaboradas com os óleos de alcatrão também apareceram na resina testemunha na mesma região de absorção, representando os mesmos grupos funcionais característicos das resinas fenólicas do tipo resol.

A figura 21 apresenta os espectros obtidos para a resina testemunha e para as resinas elaboradas com os óleos 1, 2 e 3 submetidos à purificação, e também nessa análise não se observaram diferenças entre os espectros das resinas elaboradas com os respectivos óleos em relação à resina testemunha.

De uma maneira geral, os espectros obtidos para as resinas fabricadas tanto com os óleos purificados e não purificados, juntamente com a resina testemunha, apresentaram as seguintes características de bandas de absorção:

(a) próximo à região de 3300 cm^{-1} , verificou-se a presença de banda larga referente às vibrações de estiramento da ligação O-H, característica de fenóis.

(b) a banda na região próxima de 2900 cm^{-1} é provavelmente causada pelo estiramento de C-H de aldeído, indicando a presença de Formol livre.

(c) As bandas na região de 1650 cm^{-1} são referentes ao estiramento C=C de anel aromático.

(d) na região de 1450 cm^{-1} , observou-se a presença da banda característica de absorção de -OH de álcool, provavelmente de grupo metilol, não totalmente reagido.

(e) na região de 1250 cm^{-1} observou-se a presença da banda de estiramento da ligação C-O de anel aromático.

(f) na região próxima a 790 cm^{-1} , ocorre a banda característica de fenol livre.

FIGURA 21 - ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS SEM PURIFICAÇÃO E DA RESINA TSMUNHA

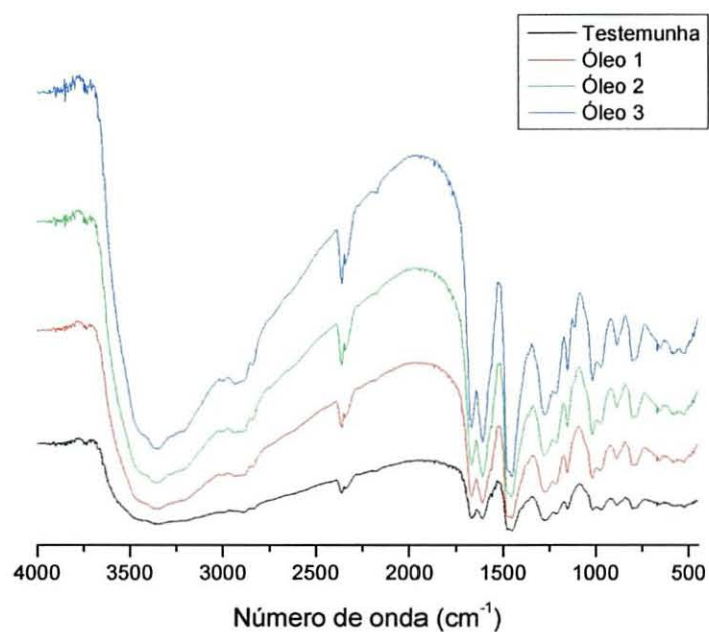
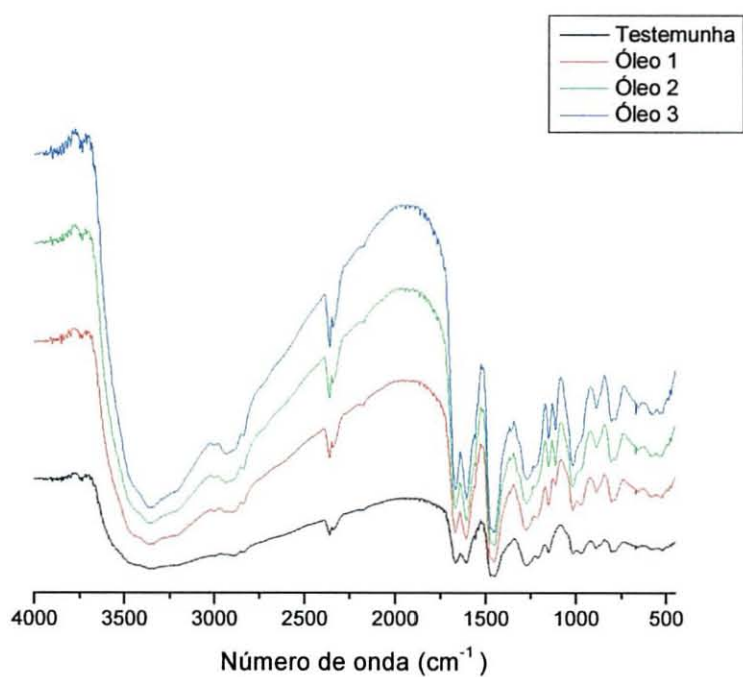


FIGURA 21 - ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS PURIFICADOS E DA RESINA TSMUNHA



5.2.2 Cromatografia de permeação em gel das resinas

Nos cromatogramas da Figura 22, obtidos de cada uma das resinas, observou-se que as resinas fabricadas com os óleos de alcatrão apresentaram moléculas de maior massa molecular que a resina testemunha, pois apresentaram o início da distribuição molecular com menor tempo de retenção que o da resina testemunha.

Nas Tabelas 13, 14 e 15, encontram-se os valores correspondentes às áreas de cada pico, as massas moleculares numéricas (M_n) e as massas moleculares mássicas ou ponderais (M_w) das resinas fabricadas com os óleos não purificados 1, 2 e 3, respectivamente.

A Tabela 16 apresenta da mesma maneira, as massas moleculares da resina testemunha que serviu para comparação com todas as resinas fabricadas.

A área referente ao primeiro pico, de uma maneira geral, apresentou maior proporção em relação às demais áreas, indicando haver maior distribuição de moléculas de maior massa molecular. No primeiro pico estão presentes os oligômeros, conforme massa molecular indicada nas Tabelas. Também pode ser observado que para o primeiro pico, a polidispersidade foi grande, sendo indicativa de que estão presentes grupos de oligômeros heterogêneos. Para os demais picos, a polidispersidade foi igual a 1, e assim conclui-se que se tratam de moléculas monodispersas, ou seja, de massa molecular mais uniforme.

Pode se estimar, através dos valores obtidos das massas moleculares, apresentadas nas Tabelas 13, 14 e 15, quanto ao tipo de moléculas presentes nas resinas fabricadas. A média de distribuição em massas moleculares para o pico 1 representa os oligômeros de alta massa molecular, enquanto para o pico 2 devem estar presentes os tetrâmeros, no pico 3 e 4 a presença de trimeros, nos demais picos 5 e 6

a presença de dímeros e no pico 7, no caso da Tabela 15, provavelmente alguns monômeros fenólicos do tipo guaicol ou pirogallol, que apresentam massa molecular próxima do encontrado.

FIGURA 22 - CROMATOGRAMA DAS RESINAS FABRICADAS COM ÓLEO SEM PURIFICAÇÃO E DA RESINA TESTEMUNHA.

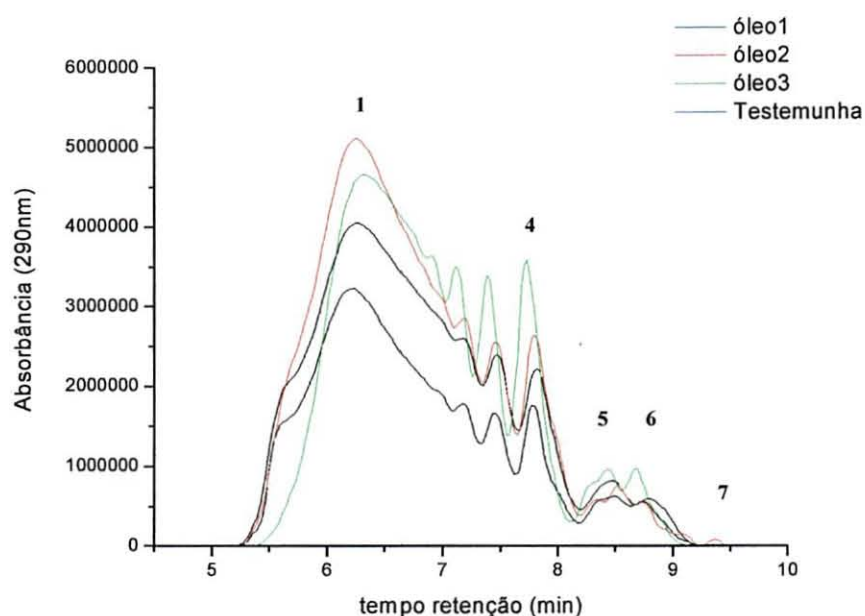


TABELA 13 - ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA FABRICADA COM ÓLEO 1 SEM PURIFICAÇÃO

Pico	%área	Mn	Mw	Mw/Mn
1	68%	1094	2021	1,85
2	7%	415	416	1,00
3	8%	338	339	1,00
4	10%	270	271	1,00
5	4%	206	206	1,00
6	3%	168	168	1,00

TABELA 14 - ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA FABRICADA COM ÓLEO 2 SEM PURIFICAÇÃO

Pico	%área	Mn	Mw	Mw/Mn
1	69%	1157	2092	1,81
2	7%	422	423	1,00
3	7%	345	346	1,00
4	10%	275	276	1,00
5	4%	207	208	1,00
6	3%	171	172	1,00

TABELA 15 - ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA FABRICADA COM ÓLEO 3 SEM PURIFICAÇÃO

Pico	%área	Mn	Mw	Mw/Mn
1	71%	1094	1897	1,73
2	7%	415	416	1,00
3	7%	340	341	1,00
4	10%	272	273	1,00
5	3%	205	206	1,00
6	2%	167	168	1,01
7	0,1%	120	120	1,00

TABELA 16 - ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA TESTEMUNHA

Pico	%área	Mn	Mw	Mw/Mn
1	68%	1005	1418	1,41
2	7%	447	449	1,00
3	8%	361	362	1,00
4	10%	286	287	1,00
5	4%	213	214	1,00
6	3%	178	179	1,00

A Tabela 17 apresenta os resultados das massas moleculares médias das resinas fabricadas com os óleos purificados para a remoção dos ácidos carboxílicos, mostrando que a média da distribuição em massas moleculares e a polidispersidade da resina testemunha foi menor que das demais resinas.

TABELA 17 - MASSAS MOLECULARES MÉDIAS DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS NÃO PURIFICADOS

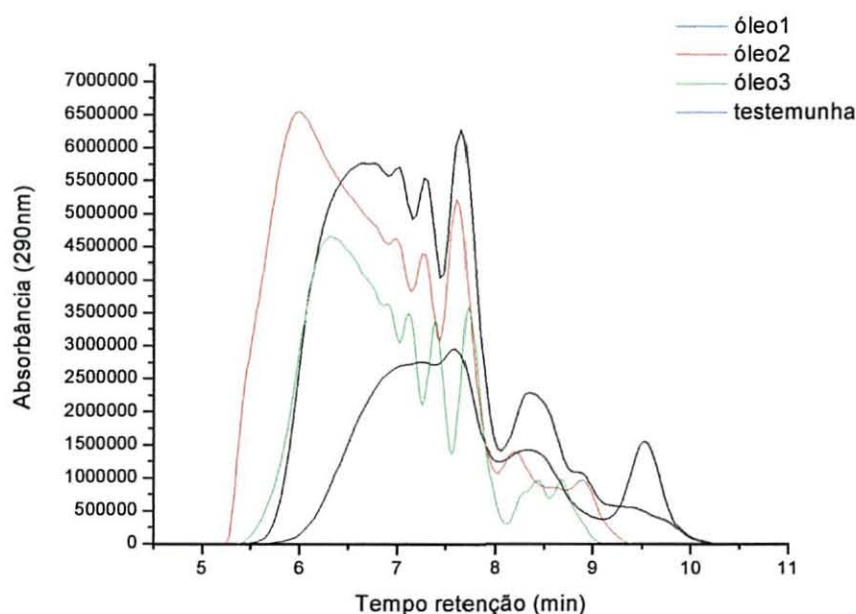
Resinas	M_n	M_w	M_w/M_n
óleo 1-sem	568	1.469	2,59
óleo 2-sem	586	1.537	2,62
óleo 3-sem	599	1.430	2,39
Padrão	525	993	1,89

A presença de ácidos orgânicos de alta massa molecular no óleo de alcatrão sem purificação, contribuiu para o aumento das massas moleculares das resinas em relação à resina testemunha. Isso foi observado através do menor tempo de síntese das resinas que o das resinas elaboradas com o óleo purificado. A resina elaborada com o óleo 1 sem purificação e, portanto com os ácidos orgânicos presentes em sua composição, apresentou para os ensaios mecânicos de cisalhamento, menor resultado que o da resina tratada, indicando que provavelmente a presença dos ácidos, aumentam a massa molecular da resina, sem contribuir para a reticulação do polímero durante a sua polimerização. Essa reticulação é fundamental nas características de adesão e de resistência à umidade.

A Figura 23 apresenta os cromatogramas referentes às resinas produzidas com os óleos purificados e, da mesma forma, observou-se que a resina fabricada com o óleo 1 purificado apresentou menor quantidade de oligômeros de alta massa molecular que as demais resinas, pois o início de sua distribuição molecular apresentou um tempo de retenção maior que as demais resinas.

A resina elaborada com o óleo 2 purificado apresentou um cromatograma bem semelhante ao da resina testemunha, com pequena variação na região de distribuição de maior massa molecular. Novamente, a resina fabricada com o óleo 3 purificado foi a que apresentou uma maior quantidade de componentes de maior massa molecular, pois apresentou o início de sua distribuição molecular com o menor tempo de retenção que as demais resinas.

FIGURA 23 - CROMATOGRAMA DAS RESINAS FABRICADAS COM ÓLEO PURIFICADO E DA RESINA TESTEMUNHA



Nas Tabelas 18, 19 e 20 encontram-se os valores correspondentes às áreas de cada pico, as massas moleculares numéricas (M_n) e as massas moleculares ponderais (M_w).

Nos resultados apresentados pelas resinas fabricadas com os óleos 1 e 2 purificados, houve uma redução na proporção da área sob o pico 1 em relação ao demais picos. Essa proporção de área foi menor que a obtida para as resinas fabricadas com os óleos não purificados e a resina testemunha. Isso indica que houve uma distribuição mais uniforme

de massa molecular entre os diferentes tipos de moléculas presentes nas resinas. A polidispersidade foi menor que da resina testemunha.

Observou-se que a resina fabricada com o óleo 3 purificado apresentou moléculas de maior massa molecular que nas outras resinas, conforme início de distribuição molecular com menor tempo de retenção que o da resina testemunha, indicando existência de oligômeros de maior massa molecular mesmo sem a presença dos ácidos orgânicos, que foram removidos na extração com o bicarbonato de sódio.

A partir dos valores obtidos das massas moleculares apresentadas nas Tabelas 18, 19 e 20 podem-se estimar os tipos de moléculas presentes nas resinas fabricadas.

Na resina fabricada com o óleo 1 purificado, para o pico 1 estima-se encontrar moléculas combinadas entre trímeros e dímeros. Estima-se estarem presentes também, moléculas de trímeros na região do pico 2, e de dímeros na região do pico 3 e, finalmente, na região do pico 4 os monômeros.

A resina fabricada com o óleo 2 purificado, na região do pico 1 encontram-se os oligômeros, a presença de tetrâmeros na região do pico 2, a presença de trímeros na região do pico 3 e os dímeros na região do pico 4.

A resina fabricada com o óleo 3 purificado apresentou maior área no pico 1, indicativo de presença de oligômeros de maior massa molecular que nas demais resinas. Para as massas moleculares encontradas para os demais picos, provavelmente deverão ser encontrados os seguintes grupos moleculares, tetrâmeros na região do pico 2, trímeros na região do pico 3 e 4, e de dímeros na região dos picos 4 e 5.

TABELA 18 - ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA FABRICADA COM O ÓLEO 1 PURIFICADO

Pico	%área	Mn	Mw	Mw/Mn
1	47%	550	658	1,20
2	22%	299	302	1,01
3	18%	202	206	1,02
4	12%	102	105	1,03

TABELA 19 - ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA FABRICADA COM O ÓLEO 2 PURIFICADO

Pico	%área	Mn	Mw	Mw/Mn
1	52%	817	1089	1,33
2	12%	390	392	1,00
3	20%	298	300	1,01
4	16%	166	182	1,09

TABELA 20 - ÁREAS DOS PICOS E MASSAS MOLECULARES REFERENTES AO CROMATOGRAMA DA RESINA FABRICADA COM O ÓLEO 3 PURIFICADO

Pico	%área	Mn	Mw	Mw/Mn
1	69%	1181	2453	2,08
2	9%	395	396	1,00
3	14%	303	305	1,01
4	5%	223	224	1,00
5	1%	188	188	1,00
6	3%	160	161	1,01

A Tabela 21 apresenta os resultados das massas moleculares médias das resinas fabricadas com os óleos purificados após a remoção dos ácidos carboxílicos, mostrando que a média da distribuição da massa molecular e a polidispersidade da resina testemunha foi maior que os das resinas 1 e 2 e menor que a resina 3.

TABELA 21 - MASSAS MOLECULARES MÉDIAS DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS PURIFICADOS

Resinas	\overline{Mn}	\overline{Mw}	$\overline{Mw/Mn}$
óleo 1 - tratado	270	429	1,59
óleo 2 - tratado	388	704	1,81
óleo 3 - tratado	588	1.782	3,03
Padrão	525	993	1,89

A resina elaborada com o óleo 1 purificado apresentou baixa distribuição de massa molecular e pouca dispersidade, provavelmente um aumento do tempo de reação dessa resina com maior quantidade de soda como catalisador poderia ter aumentado a sua massa molecular sem aumentar excessivamente a viscosidade da resina. Conforme dados apresentados na Tabela 11, observou-se que essa resina atingiu a viscosidade final de fabricação, em curto espaço de tempo, indicando ser muito reativa, e mais uma vez comprovando que a purificação para a extração dos ácidos orgânicos lhe proporcionou também aumento do grau de colagem.

Dos resultados anteriormente apresentados nas tabelas de massas moleculares para as resinas fabricadas com os óleos sem purificação e com os óleos purificados, pode-se afirmar que analisar a resina apenas considerando isoladamente a sua massa molecular, é insuficiente para concluir que quanto maior as massas moleculares, melhores a qualidade de adesão à madeira. Deve-se levar em consideração a distribuição da massa molecular, do tipo de moléculas presentes, e a dispersidade do polímero.

5.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE FORMÃO DOS COMPENSADOS

Os resultados dos ensaios de formação, “*Knife-test*”, foram decisivos na escolha das amostras de compensados para a execução dos ensaios mecânicos e de inchamento bem como das resinas que foram analisadas

por cromatografia e infravermelho. Das 20 resinas ensaiadas com o formão, selecionaram-se 3 resinas fabricadas com o óleo purificado (resinas 15, 18 e 19) e 3 resinas com o óleo sem purificação (resinas 1, 2, e 6), por apresentarem resultados compatíveis ao da resina testemunha.

As amostras foram abertas após terem passado pelo ciclo de fervura conforme norma NBR 9534. Na Tabela 22, estão apresentadas as médias das três amostras de chapas abertas para cada formulação de resina fabricada.

Todas as amostras coladas com resinas que tiveram 50 % de substituição do fenol pelo óleo, sofreram descolamento durante a fervura, ou tiveram resultados muito baixos. O mesmo sucedeu-se com as resinas feitas com os piches de alcatrão.

TABELA 22 - RESULTADOS DO ENSAIO DE FORMÃO (%)

Resina	capa 1	c.capa 1	miolo 1	miolo 2	c.capa 2	capa 2	média
padrão	60	60	65	50	60	70	61
1	65	20	15	20	40	65	32
2	30	50	65	70	80	60	51
3	n	n	n	n	n	n	n
4	55	25	10	10	75	75	36
5	10	10	15	15	10	10	11
6	50	50	25	30	60	50	39
7	10	10	10	10	10	10	10
9	20	10	10	10	15	25	14
10	70	10	10	10	20	10	20
11	n	n	n	n	n	n	n
13	n	n	n	n	n	n	n
14	60	10	10	10	30	60	28
15	25	90	70	70	95	70	62
16	n	n	n	n	n	n	n
17	n	n	n	n	n	n	n
18	15	20	75	75	80	40	46
19	85	60	20	45	85	70	55
20	n	n	n	n	n	n	n

5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE COLAGEM E INCHAMENTO

A Tabela 23 apresenta o resumo da análise de variância dos ensaios de cisalhamento das linhas de colagem e do inchamento das amostras coladas com resinas fabricadas com os três tipos de óleo sem purificar e com resinas fabricadas com os mesmos óleos purificados, dos dados apresentados no anexo 1 da Tabela 31.

A análise de variância, apresentada na Tabela 23, mostra que o experimento foi bem controlado, não tendo ocorrido grande variação entre os dados, conforme observado nos coeficientes de variação. Os resultados do teste de Bartlett indicaram haver homogeneidade entre as variâncias.

Os fatores óleo e purificação não são independentes, tendo em vista que a interação entre os fatores foi significativa nos dois ensaios realizados. Houve diferenças estatisticamente significativas em relação ao tipo de óleo utilizado na fabricação das resinas quanto ao resultado dos testes de cisalhamento e de inchamento.

O teste de Tukey para as médias de resistência ao cisalhamento em relação ao tipo de óleo e seu respectivo tratamento, apresentado na Tabela 24, revelou que, para os óleos com e sem purificação, as resinas 2 e 3 são iguais e superiores estatisticamente à resina 1. O teste também revelou que somente para o óleo 1 houve diferença estatisticamente significativa quando feita a purificação. Nesse caso, a extração dos ácidos orgânicos presentes no óleo foi importante e proporcionou aumento significativo no resultado médio do cisalhamento em mais de 90% em relação à mesma substituição com o óleo não purificado.

TABELA 23 - RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DAS RESINAS FABRICADAS COM OS TRÊS TIPOS DE ÓLEOS DE ALCATRÃO SEM PURIFICAÇÃO E COM OS ÓLEOS PURIFICADOS

F.V	G.L.	Q.M.	
		Cisalhamento	Inchamento
Óleo	2	10,3856 **	37,1990 **
Purificação	1	0,4410 ^{ns}	0,0400 ^{ns}
Óleo x Purificação	2	0,8026 **	33,9220 **
Erro experimental	84	0,1270	1,0090
Total	89		
Teste de Bartlett – χ^2		4,3710 ^{ns}	5,1970 ^{ns}
C.V (%)		24,5029	13,9233

ns – não significativo em nível de 5 % de probabilidade

* - significativo em nível de 5 % de probabilidade

** - significativo em nível de 1 % de probabilidade

TABELA 24 - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO EM RELAÇÃO AOS ÓLEOS PURIFICADOS E NÃO PURIFICADOS, PELO TESTE DE TUKEY A 5 % DE PROBABILIDADE

Tratamentos	Médias cisalhamento – mPa	
	Óleo não purificado	Óleo purificado
Tipo de resina		
Resina - óleo 1	0,53 B b	1,03 B a
Resina - óleo 2	1,79 A a	1,66 A a
Resina - óleo 3	1,83 A a	1,89 A a

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na vertical e minúscula na horizontal não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade

O teste de Tukey para as médias do inchamento apresentado na Tabela 25, revelou que os óleos sem o tratamento de purificação diferiram estatisticamente entre si, sendo o óleo 1 o que apresentou menor inchamento. Para os óleos 1, 2 e 3 purificados não houve diferenças estatísticas. Quando comparados os óleos com e sem

tratamento, o óleo 1 e 3 apresentaram diferenças estatísticas, sendo que para o óleo 1 não purificado, o inchamento foi menor, enquanto para os óleos 2 e 3, o tratamento proporcionou menor inchamento.

TABELA 25 - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE INCHAMENTO EM RELAÇÃO EM RELAÇÃO AOS ÓLEOS PURIFICADOS E NÃO PURIFICADOS, PELO TESTE DE TUKEY A 5 % DE PROBABILIDADE

Tratamentos	Médias inchamento – %	
	Óleo sem tratamento	Óleo com tratamento
Tipo de resina		
Resina - óleo 1	5,07 A a	7,16 A b
Resina - óleo 2	7,22 B b	7,16 A b
Resina - óleo 3	9,42 C a	7,26 A b

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na vertical e minúscula na horizontal não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade.

A seguir está apresentado na Tabela 26 o resumo da análise de variância para os ensaios de cisalhamento e inchamento levando-se em consideração o efeito do tempo de prensagem conforme dados apresentados na Tabela 32 do anexo 1. Os dados utilizados para essa análise foram os das resinas feitas com os óleos purificados, pois conforme resultado apresentado na Tabela 24, a resina com o óleo 1 purificado apresentou média superior em relação à resina não tratada do mesmo óleo, enquanto as demais resinas não houve diferenças significativas para que essa escolha não pudesse ser feita.

Os resultados da análise de variância, apresentados na Tabela 26 para os ensaios de cisalhamento e de inchamento, mostraram que o experimento foi bem controlado, não tendo ocorrido grande variação entre os dados por acaso, conforme observado nos coeficientes de variação. Os resultados do teste de Bartlett indicaram haver homogeneidade entre as variâncias. Os resultados indicam que os fatores resinas com diferentes óleos e o tempo de prensagem são

independentes uma vez que a interação entre os fatores não foi significativa.

TABELA 26 - RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS DE ALCATRÃO PURIFICADOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PRENSAGEM (13 MINUTOS E 15 MINUTOS)

F.V	G.L.	Q.M.	
		Cisalhamento	Inchamento
Óleo	2	4,8166 **	80,9740 **
Tempo	1	0,2260 ^{ns}	10,6092 **
Óleo x Tempo	2	0,1889 ^{ns}	2,8251 ^{ns}
Erro experimental	84	0,1311	0,6851
Total	89		
Teste de Bartlett – χ^2		5,4330 ^{ns}	8,5200 ^{ns}
C.V (%)		24,5593	11,7324

ns – não significativo em nível de 5 % de probabilidade

* - significativo em nível de 5 % de probabilidade

** - significativo em nível de 1 % de probabilidade

O teste de Tukey para as médias de cisalhamento e inchamento em função do tempo de prensagem, apresentado na Tabela 27, revelaram que com o tempo de prensagem de 13 minutos as resinas elaboradas com os óleos 2 e 3 foram estatisticamente iguais e superiores à resina elaborada com o óleo 1. Para o tempo de prensagem de 15 minutos a resina com o óleo 3 foi superior às resinas feitas com os óleos 1 e 2, que não diferiram entre si.

Quando comparados os resultados em função dos tempos de prensagem, somente a resina fabricada com o óleo 2 apresentou diferenças estatísticas, revelando que para o menor tempo de prensagem o resultado foi melhor.

TABELA 27 - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS DE ALCATRÃO PURIFICADOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PRENSAGEM PELO TESTE DE TUKEY A 5 % DE PROBABILIDADE

Tratamentos		Médias cisalhamento – mPa	
Tipo de resina		13 min prensagem	15 min prensagem
Resina - óleo 1		1,03 B a	1,07 B a
Resina - óleo 2		1,65 A a	1,38 B b
Resina - óleo 3		1,88 A a	1,81 A a

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na vertical e minúscula na horizontal não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade.

Na Tabela 28, os resultados do teste de Tukey para comparação das médias de inchamento, revelaram que para o tempo de prensagem de 13 minutos para as resinas elaboradas com os óleos 2 e 3 não houve diferença estatística e tiveram resultado de inchamento inferior em relação à resina fabricada com o óleo 1. Para o tempo de prensagem de 15 minutos, houve diferenças estatísticas entre a resina elaborada com o óleo 1 que apresentou média de inchamento superior em relação às resinas elaboradas com os óleos 2 e 3. Quando comparados os tempos de prensagem, as resinas com os óleos 1 e 3 apresentaram diferenças estatísticas no inchamento, sendo o tempo de 15 minutos o de menor resultado de inchamento.

TABELA 28 - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE INCHAMENTO EM RELAÇÃO ÀS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS DE ALCATRÃO PURIFICADOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE PRENSAGEM PELO TESTE DE TUKEY A 5 % DE PROBABILIDADE

Tratamentos		Médias inchamento – %	
Tipo de resina		13 min prensagem	15 min prensagem
Resina – óleo 1		9,587 B a	8,273 B b
Resina – óleo 2		6,473 A a	6,320 A a
Resina - óleo 3		6,200 A a	5,540 A a

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na vertical e minúscula na horizontal não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade.

Na Tabela 29 estão apresentados os resultados da análise de variância dos ensaios de cisalhamento e inchamento para as resinas fabricadas com os três óleos purificados e mais a resina testemunha. Os resultados da análise de variância mostram que o experimento foi bem controlado, não tendo ocorrido grande variação entre os dados conforme os coeficientes de variação encontrados.

TABELA 29– RESUMO DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS DE ALCATRÃO PURIFICADOS E A RESINA TESTEMUNHA

F.V	G.L.	Q.M.	
		Cisalhamento	Inchamento
Resina	3	2,0113 **	38,8030 **
Erro experimental	56	0,1470	1,3220
Total	59		
Teste de Bartlett – χ^2		3,1610 ^{ns}	3,4210 ^{ns}
C.V. (%)		25,6287	16,0100

ns – não significativo em nível de 5 % de probabilidade

O teste de Tukey a 5 % de probabilidade apresentado na Tabela 30 para a comparação das medias do ensaio de cisalhamento e de inchamento apresentaram diferenças significativas indicando que a resina com óleo 2 e 3 foram superiores estatisticamente à resina testemunha no ensaio de cisalhamento da linha de colagem. A resina com o óleo 1 apresentou média inferior, indicando apresentar uma colagem inferior ao das outras resinas e a testemunha.

Para o teste de inchamento, o teste de Tukey revelou que não houve diferenças significativas entre as resinas 2, 3 e testemunha, somente a resina feita com o óleo 1 apresentou média superior de inchamento em relação as demais

TABELA 30 - COMPARAÇÃO DAS MÉDIAS DE CISALHAMENTO E DE INCHAMENTO DAS RESINAS FABRICADAS COM OS ÓLEOS DE ALCATRÃO EM RELAÇÃO A RESINA TESTEMUNHA PELO TESTE DE TUKEY A 5 % DE PROBABILIDADE

Tratamentos	Médias (resina com óleo)/(resina testemunha)	
Tipo de resina	Cisalhamento	inchamento
Resina – óleo 1	1,03 c	9,58 a
Resina – óleo 2	1,65 ab	6,47 b
Resina – óleo 3	1,88 a	6,20 b
Resina testemunha	1,41 b	6,46 b

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey em nível de 5% de probabilidade

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

De acordo com os resultados obtidos dos ensaios de cisalhamento das linhas de colagem das amostras submetidas ao ciclo de fervura conforme norma NBR 9534, e dos ensaios de caracterização dos óleos e das resinas, pode-se concluir que :

- a) A purificação dos óleos de alcatrão vegetal com a remoção dos ácidos orgânicos, utilizando-se solução de bicarbonato de sódio na concentração de 5% foi eficiente. Os espectros no infravermelho para os óleos purificados em relação ao óleos não purificados, apresentaram uma redução da banda de absorção na região próxima de 1750 cm^{-1} , característica da presença dos grupos carboxílicos.
- b) A substituição de 50% do fenol pelos óleos de alcatrão geraram resinas fenólicas sem as características apropriadas para a sua utilização em compensados para o uso externo, ou seja, submetidos à intempérie, pois não resistiram ao ciclo de fervura que antecedeu aos ensaios de resistência mecânica da chapa. O mesmo ocorreu para as substituições do fenol pelos piches tanto em 25% como 50% de substituição.
- c) É possível a fabricação de adesivo fenólico do tipo resol, com substituição parcial do fenol em torno 25% e do formaldeído por volta de 8%, por frações de destilação do alcatrão vegetal, sem o comprometimento dos índices de colagem obtidos com as resinas convencionais.
- d) A substituição do fenol e do formaldeído por óleos de alcatrão vegetal, obtidos das frações da destilação em temperaturas de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, acima de $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondente aos óleos 2 e 3 respectivamente, geraram adesivos com melhores índices de colagem do que a resina testemunha, que foi fabricada sem substituição de matéria prima. Também não houve diferenças estatísticas nos resultados de colagem entre as resinas elaboradas com os óleos não purificados e purificados.

e) A purificação do óleo 1 revelou ser significativa no resultado de cisalhamento das linhas de colagem, aumentando-se o índice de colagem em mais de 90% em relação em relação à resina elaborada com o mesmo óleo sem purificação, embora, apresentou menor índice de colagem em relação aos outros dois óleos.

f) Os resultados de inchamento não guardaram relação com o índice de colagem, ou seja, não se pode afirmar que quanto maior o inchamento menor é o índice de colagem.

g) As resinas elaboradas sem o tratamento dos óleos, apresentaram menores tempos de fabricação que as resinas tratadas, e isso provavelmente é devido a presença de oligômeros de alta massa molecular nos óleos antes de serem purificados.

h) O estudo do fator tempo de prensagem em relação aos tipos de óleos utilizados, não mostrou diferenças significativas nos resultados dos ensaios mecânicos e de inchamento, demonstrando que as resinas fabricadas apresentaram condições normais de utilização, sem a necessidade de adição de catalisadores para redução dos tempos de polimerização, fator importantíssimo para aplicações industriais.

i) Todas resinas fabricadas apresentaram resultados que atendem a norma DIN 68705 AW100, que confere ao compensado, qualidade para ser utilizado em ambiente externo sem o risco de abrir.

Com base nos estudos e conclusões deste trabalho, recomendam-se:

a) Recomenda-se que o procedimento de extração seja aplicado independente do tipo de óleo, uma vez que para formulações que se objetivarem aumentar a substituição do fenol pelo óleo é condição necessária para evitar a interferência dessa impureza na resina fabricada.

b) Formular outras resinas com substituições maiores que 25 % de fenol pelos óleos de alicatão.

- c) Desenvolver estudos de viabilidade econômica demonstrando com exatidão os benefícios financeiros na substituição do fenol pelo óleo de alcatrão.
- d) Refazer a resina com a mesma substituição feita para o óleo 1 purificado elevando-se gradativamente a concentração de soda para aumentar a distribuição de massa molecular da resina sem aumentar excessivamente a viscosidade da mesma.
- e) Fazer um estudo para identificar a composição química do resíduo obtido durante a purificação dos óleos de alcatrão.
- f) Implantar industrialmente a substituição em 25 % do fenol pelo óleo de alcatrão na fabricação de resinas fenólicas, inicialmente com testes em pequena escala e aumentando-se mediante confirmação dos resultados .

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRACAVE. **Associação brasileira de carvão vegetal. Anuário Estatístico de 2001**, enviado sob consulta antes de publicar. Belo Horizonte, 2003
- ALMEIDA, M.R. **Recuperação de alcatrão em fornos de alvenaria**, In: Produção e utilização do carvão vegetal, BH, cetec, 1982. p181-188
- ASTM - Annual book of ASTM standards – Section 6 : **Standard Test Method for Volatile Content in Phenolic Resins**. ASTM D 4639-86, Philadelphia. 1990. v.06.02. p.485
- ASTM - Annual book of ASTM standards – Section 6 : **Standard Test Method for Apparent Viscosity of Adhesives Having Shear-Rate-Dependent Flow Properties**. ASTM D 2556, Philadelphia. 1997.v 15.06. 3p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 9534. Compensado - **Determinação da resistência da Colagem ao Esforço de Cisalhamento**, 1996.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 9535. Compensado – **Determinação do Inchamento**, 1996.
- BAIN, D.R. , WAGNER, J.D. **Molecular weight distribution of phenol-formaldehyde resols by high performance gel permeation chromatography**, Polimer, 1983, vol 25, p.1.
- BAEKLAND, L. H. J. IND., **Eng. Chem.** 1909, p149-161
- BILLMEYER Jr, F.W. **Textbook of polymer science**, 3ª ed. New York, ed. John Wiley and Sons, p. 587.
- BIOCARBO, **Dados apresentados em seminário na V & M Florestal-Melhoria Contínua da Carbonização da Madeira**. Belo Horizonte, MG. 1999.
- BRITISH STANDARD - BS 1088-2:2003 - Marine plywood. **Determination of bonding quality using the knife test** . 2003
- BRITO, J.O. **Comportamento de madeiras naturais do Maranhão frente ao processo de destilação seca**. Brasil Florestal, p47-51, março, 1981.

- BRITO, S.S. **Energia, economia, meio-ambiente: as fontes renováveis de energia no Brasil**. Revista Brasileira de Energia, v.1, nº 3, 1990, 8 p.
- CALVET, E. **Química general aplicada a la industria**. Barcelona, Salvat Editores S.A. 1931, 827 p.
- CARAZZA, F., REZENDE, M.E.A., PASA, V.M.D., LESSA, A. & BRIDGWATER, A.V. Fractionation of wood tar. In: **Advances in thermochemical biomass conversion**. Switzerland, A.V. Bridgwater, 1992. Revisado e Publicado em 1994. Vol. 2. p. 1465-1474.
- CHANG, R. **Basic principles of spectroscopy**. McGraw-Hill, 1971.
- CHUM, H.L.; BLACK, S.K.; DIEBOLD, J.P.; KREIBICH R.E. **Resole resin products derived from fractionated organic and aqueous condensates made by fast-pyrolysis of biomass materials**, U. S. pat. 5.235,021 , 1993 . p.9
- COULTATE, T.P. **Food – The chemistry of its components**. London: The Royal Society of Chemistry, 1984. 197p.
- DESBÈNE, P.L., ESSAYEGH, M., DESMAZIERES, B. & BASSELIER, J.J. Contribution to the analytical study of biomass pyrolysis oils. In: **Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation**. London, A.V. Bridgwater and G. Grassi, 1991. p. 155-176.
- DEUTSCHE NORMEN. DIN 68705. **Plywood Veneer Boards for Building Quality Condition**. 1968, 3p.
- ELDER, T.J.J. **The characterization and potential utilization of the phenolic compounds found in a pyrolytic oil**. Texas, A & M University, 1979. 91 p. (Tese Ph. D).
- EGREJA, C. M. **Produção de adesivos fenólicos a partir de creosoto vegetal desmetilado**. Dissertação (Mestrado, Universidade Federal de Viçosa). Viçosa (MG), 1999. 74 p
- FRANICH, L. **Assembly time and glueline quality**, American Plywood Association, Tacoma, Wash, 1979
- GALLIVAN, R.M., MATSCHEI P. K. **Fractionation of oil obtained by pyrolysis of lignocellulosic materials to recover a phenolic fraction for use in making phenol-formaldehyde resins.**, U.S. Pat. 4.209.647, 1980. p9.

- GREINER, E. **Global production of phenolic resins**, Abstract of Chemical Economics Handbook, 2002
- GOMES, P.A. OLIVEIRA, J.B. **Teoria da carbonização da madeira**. Uso da madeira para fins energéticos, BH, Cetec, 1980. p27-41
- HOLMES, E.L.; MEGSON, N.J.L.; **J. Soc. Chem. Ind.** (London) 1933, 2AT-52, p.415
- HÖRINGKLEE, W. **Process for removing phenol from a phenol-containing oil**. Germany , assignor to VEB Lenna-Werk . U.S. Pat 3.069.354, 1962, p4.
- HUDGENS, E. J. **Rubber rolls for southern pine plywood** , Texas , 1981
- LAMBUTH, A.L. **Conf. Wood Gluing Working Party** .5.04.07, Merida, Venezuela. Out.1977
- LEBACH,J. **Soc. Chemical Industrie**, 1913. p. 559-564.
- McDONALD, C.E. **The Hardwood Plywood Story, Automation in Housing/System Building News**, 1977
- MACIEL, A.S. **Produção de adesivos a partir de derivados fenólicos do alcatrão vegetal**. Dissertação (Mestrado, Universidade Federal de Viçosa). Viçosa (MG), 1989. 32 p
- MANO, ELOISA BIASOTTO. **Polímeros como materiais de engenharia**. Ed, Edgard Blucher Ltda, 1991. 197p
- MASUDA, H. **Carvão e coque aplicados à metalurgia**. Belo Horizonte, ABM, 1983. Vol. 1.
- MEGSON, N.J.L. **Phenolic Resin Chemistry**, Butterworths, London , 1958
- MEZERETTE, C & GIRARD, P. **Environmental aspects of gaseous emissions from wood carbonisation and pyrolysis processes**. In: Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation. London, A.V. Bridgwater and G. Grassi, 1991, p. 263-288.
- MORRISON, R.T. & BOYD, R.N. **Química Orgânica**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 1996, 13a Edição, 1510 p.

- ODIAN, GEORGE. **Principles of polymerization**. McGraw Hill. Inc. New York. 1970.
- OLIVEIRA, E. **Correlação entre parâmetros de qualidade da madeira e do carvão de *E. grandis***. Dissertação (Mestrado, Universidade Federal de Viçosa). Viçosa (MG). 1988, 47 p.
- PASA, V.M.D. **Piche do alcatrão de *Eucalyptus*: obtenção, caracterização e desenvolvimento de aplicações**. Tese (Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais). Belo Horizonte (MG), 1994, 227 p.
- PIMENTA, A.S. **Fracionamento e análise de alcatrão e creosoto de eucalipto por cromatografia gasosa e espectrometria de massa**. Dissertação (Mestrado, Universidade Federal de Viçosa). Viçosa (MG), 1991. 92 p.
- PIMENTA, A.S. **Obtenção de adesivos fenólicos por copolimerização de fenol com alcatrão ou creosoto de *Eucalyptus* sp.** Tese (Doutorado, Universidade Federal de Viçosa). Viçosa (MG), 1995. 108 p.
- PIZZI, A. **Wood Adhesives - Chemistry and Technology**. v.1, 1983, p.145.
- PIZZI, A. HORAK, R.M., FERREIRA, D., ROUX, D.G. **Cellul. Chem. Technolog.** 13 : 753, 1979
- REZENDE, M.E.A. **Alcatrão. Tecnologia Mineira Transforma Fumaça em Fertilizantes e Alimentos**. Revista Minas Faz Ciência, nº 11 – Fapemig. Junho a Agosto, 2002.
- REZENDE, M.E.A., PASA, V.M.D. & LESSA, A. **Continuous charcoal production- A brazilian experience**. In: **Advances in thermochemical biomass conversion**. Switzerland, A.V.Bridgwater, 1992. Revisado e Publicado em 1994. Vol. 2. p. 1289-1291.
- ROCHA, J.D. **Energéticos derivados da pirólise de biomassa**. National renewable energy lab, EUA, 1999 . 5p
- ROY, C. LU, X. PAKDEL, H. **Process for the production of phenolic-rich pyrolysis oils for use in making phenol-formaldehyde resole resins**. U.S. Pat. 6.143.856. nov.2000. p10.
- SCHROEDER, H. A. & THOMPSON, G. E. **Substituting phenol in adhesive with demethylated kraft lignin**. In: **International particleboard/composite materials proceedings**. Washington, 1990. p. 27-42.

- SELLERS, TERRY JR. **Plywood and adhesive technology**. New York, 1985, 661 p
- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C. & MORRILL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan S.A., 1994. 5a Edição. 383 p.
- SKEIST, I. **Handbook of Adhesives**. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1977. 921 p
- SKOOG, D.A, HOLLER F.J, NIEMAN ,T.A. **Principles of instrumental analysis**. 5th edition.
- SOLTES, E.J. , ELDER, T.J. **Pirolysis**. Goldstein I.S. ed. Organic Chemicals from biomass. Orlando. 1981,Fla. Crc press. P 63-95
- STEWART, H.L. **Process of recovering phenols**, Pittsburgh, Pa. Assignor, by mesne assignments, to Koppers Company, a corporation of Delaware. U.S. Pat. 2.172.415, 1939. 3p
- STUCKENBRUCK, PAULO. **Estudo de alcatrões vegetais por cromatografia gasosa de alta resolução e seu acoplamento á espectrometria de massas : Análise do óleo de alcatrão de E. citriodora**. Dissertação (Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro). Rio de Janeiro (RJ), 1990. 270 p
- VALENTE, O.F. , PEREIRA,A.R. **Produção de madeira, carbonização, subprodutos e transporte de carvão vegetal para abastecimento de indústrias siderúrgicas no estado de Minas Gerais**. BH, Cobrapi, 1982. 207 p
- WENZL, H.F.J. **The chemical technology of wood**. New York, Academic Press, 1970. 692 p.

ANEXO 1

**RESULTADOS DOS ENSAIOS DE CISALHAMENTO E INCHAMENTO
DOS CORPOS DE PROVAS UTILIZADOS NA ANÁLISE ESTATÍSTICA.**

TABELA 31 – Resultados dos ensaios de cisalhamento e inchamento

Continua					
Tratamento	Repetição	Óleo	Purificado	Cisalhamento	inchamento
óleo 1s	1	1	1	0,54	6,0
óleo 1s	2	1	1	0,72	4,1
óleo 1s	3	1	1	0,45	5,7
óleo 1s	4	1	1	0,52	2,5
óleo 1s	5	1	1	0,15	6,6
óleo 1s	6	1	1	0,76	5,7
óleo 1s	7	1	1	0,46	6,0
óleo 1s	8	1	1	0,76	4,1
óleo 1s	9	1	1	0,53	5,7
óleo 1s	10	1	1	0,42	2,5
óleo 1s	11	1	1	0,76	6,6
óleo 1s	12	1	1	0,53	5,7
óleo 1s	13	1	1	0,42	2,5
óleo 1s	14	1	1	0,15	6,6
óleo 1s	15	1	1	0,76	5,7
óleo 3s	1	3	1	1,70	10,1
óleo 3s	2	3	1	1,71	10,1
óleo 3s	3	3	1	2,16	10,1
óleo 3s	4	3	1	1,97	9,2
óleo 3s	5	3	1	1,17	10,1
óleo 3s	6	3	1	2,20	7,6
óleo 3s	7	3	1	2,47	10,1
óleo 3s	8	3	1	1,90	10,1
óleo 3s	9	3	1	2,01	10,1
óleo 3s	10	3	1	1,93	9,2
óleo 3s	11	3	1	1,71	10,1
óleo 3s	12	3	1	1,97	7,6
óleo 3s	13	3	1	2,17	9,2
óleo 3s	14	3	1	1,31	10,1
óleo 3s	15	3	1	1,08	7,6
óleo 2s	1	2	1	1,15	5,4
óleo 2s	2	2	1	2,00	7,3
óleo 2s	3	2	1	1,88	8,6
óleo 2s	4	2	1	1,71	7,9
óleo 2s	5	2	1	2,22	7,6
óleo 2s	6	2	1	2,19	6,7
óleo 2s	7	2	1	2,11	5,4
óleo 2s	8	2	1	1,70	7,3
óleo 2s	9	2	1	1,40	8,6
óleo 2s	10	2	1	1,84	7,9
óleo 2s	11	2	1	1,88	7,6
óleo 2s	12	2	1	1,71	6,7
óleo 2s	13	2	1	1,40	5,4
óleo 2s	14	2	1	1,84	7,3
óleo 2s	15	2	1	1,88	8,6

TABELA 31 – Resultados dos ensaios de cisalhamento e inchamento

Tratamento	Repetição	Óleo	Purificado	conclusão	
				Cisalhamento	Inchamento
óleo 1c	1	1	2	0,90	6,6
óleo 1c	2	1	2	0,82	7,8
óleo 1c	3	1	2	0,69	6,0
óleo 1c	4	1	2	0,96	8,5
óleo 1c	5	1	2	1,01	6,9
óleo 1c	6	1	2	0,30	6,6
óleo 1c	7	1	2	1,29	7,8
óleo 1c	8	1	2	1,36	6,0
óleo 1c	9	1	2	1,17	8,5
óleo 1c	10	1	2	1,45	6,9
óleo 1c	11	1	2	1,48	6,6
óleo 1c	12	1	2	0,90	7,8
óleo 1c	13	1	2	1,04	6,0
óleo 1c	14	1	2	1,05	8,5
óleo 1c	15	1	2	1,03	6,9
óleo 3c	1	3	2	1,79	5,8
óleo 3c	2	3	2	1,31	7,5
óleo 3c	3	3	2	1,54	6,8
óleo 3c	4	3	2	1,46	6,7
óleo 3c	5	3	2	2,33	9,5
óleo 3c	6	3	2	1,45	5,8
óleo 3c	7	3	2	2,10	7,5
óleo 3c	8	3	2	1,84	6,8
óleo 3c	9	3	2	2,26	6,7
óleo 3c	10	3	2	2,30	9,5
óleo 3c	11	3	2	2,24	5,8
óleo 3c	12	3	2	2,40	7,5
óleo 3c	13	3	2	1,51	6,8
óleo 3c	14	3	2	2,25	6,7
óleo 3c	15	3	2	1,50	9,5
óleo 2c	1	2	2	1,24	6,7
óleo 2c	2	2	2	1,46	8,8
óleo 2c	3	2	2	2,56	6,4
óleo 2c	4	2	2	2,30	6,8
óleo 2c	5	2	2	2,10	7,1
óleo 2c	6	2	2	1,18	6,7
óleo 2c	7	2	2	1,99	8,8
óleo 2c	8	2	2	1,51	6,4
óleo 2c	9	2	2	2,11	6,8
óleo 2c	10	2	2	1,23	7,1
óleo 2c	11	2	2	0,91	6,7
óleo 2c	12	2	2	1,85	8,8
óleo 2c	13	2	2	1,70	6,4
óleo 2c	14	2	2	1,43	6,8
óleo 2c	15	2	2	1,30	7,1

TABELA 32 – Resultados de cisalhamento e inchamento para amostras prensadas com 13 minutos e 15 minutos

continuação					
Tratamento	Repetição	Óleo	Tempo	Cisalhamento	Inchamento
óleo1-13min	1	1	1	0,9	9,7
óleo1-13min	2	1	1	0,82	11,4
óleo1-13min	3	1	1	0,69	7,7
óleo1-13min	4	1	1	0,96	11,4
óleo1-13min	5	1	1	1,01	8,3
óleo1-13min	6	1	1	0,30	9,7
óleo1-13min	7	1	1	1,29	9,5
óleo1-13min	8	1	1	1,36	9,8
óleo1-13min	9	1	1	1,17	11,0
óleo1-13min	10	1	1	1,45	8,5
óleo1-13min	11	1	1	1,48	9,7
óleo1-13min	12	1	1	0,90	8,3
óleo1-13min	13	1	1	1,04	9,7
óleo1-13min	14	1	1	1,05	9,5
óleo1-13min	15	1	1	1,03	9,6
óleo1-15min	1	1	2	1,34	8,1
óleo1-15min	2	1	2	1,25	8,4
óleo1-15min	3	1	2	0,66	9,0
óleo1-15min	4	1	2	1,28	8,9
óleo1-15min	5	1	2	0,91	6,9
óleo1-15min	6	1	2	0,59	8,3
óleo1-15min	7	1	2	0,96	8,3
óleo1-15min	8	1	2	1,56	8,5
óleo1-15min	9	1	2	1,90	8,6
óleo1-15min	10	1	2	1,23	8,1
óleo1-15min	11	1	2	0,93	8,4
óleo1-15min	12	1	2	1,00	9,0
óleo1-15min	13	1	2	0,51	8,9
óleo1-15min	14	1	2	1,09	6,9
óleo1-15min	15	1	2	0,89	7,8
óleo3-13min	1	3	1	1,79	5,4
óleo3-13min	2	3	1	1,31	6,7
óleo3-13min	3	3	1	1,54	5,5
óleo3-13min	4	3	1	1,46	5,6
óleo3-13min	5	3	1	2,33	8,6
óleo3-13min	6	3	1	1,45	5,4
óleo3-13min	7	3	1	2,10	6,3
óleo3-13min	8	3	1	1,84	5,4
óleo3-13min	9	3	1	2,26	5,6
óleo3-13min	10	3	1	2,30	8,6
óleo3-13min	11	3	1	2,24	5,7
óleo3-13min	12	3	1	2,40	6,0
óleo3-13min	13	3	1	1,51	6,2
óleo3-13min	14	3	1	2,25	6,1
óleo3-13min	15	3	1	1,50	5,9

TABELA 32 – Resultados de cisalhamento e inchamento para amostras prensadas com 13 minutos e 15 minutos

Tratamento	Repetição	Óleo	Purificado	conclusão	
				Cisalhamento	Inchamento
óleo3-15min	1	3	2	2,21	5,6
óleo3-15min	2	3	2	2,18	5,8
óleo3-15min	3	3	2	1,86	4,7
óleo3-15min	4	3	2	1,54	6,1
óleo3-15min	5	3	2	2,26	5,4
óleo3-15min	6	3	2	2,12	5,5
óleo3-15min	7	3	2	1,82	4,9
óleo3-15min	8	3	2	1,40	5,3
óleo3-15min	9	3	2	2,03	5,8
óleo3-15min	10	3	2	1,73	5,7
óleo3-15min	11	3	2	1,60	6,0
óleo3-15min	12	3	2	1,81	4,8
óleo3-15min	13	3	2	1,52	5,9
óleo3-15min	14	3	2	1,53	6,0
óleo3-15min	15	3	2	1,57	5,6
óleo2-13min	1	2	1	1,24	4,3
óleo2-13min	2	2	1	1,46	9,9
óleo2-13min	3	2	1	2,56	3,7
óleo2-13min	4	2	1	2,30	5,5
óleo2-13min	5	2	1	2,10	8,0
óleo2-13min	6	2	1	1,18	6,3
óleo2-13min	7	2	1	1,99	7,0
óleo2-13min	8	2	1	1,51	7,1
óleo2-13min	9	2	1	2,11	7,0
óleo2-13min	10	2	1	1,23	6,6
óleo2-13min	11	2	1	0,91	6,5
óleo2-13min	12	2	1	1,85	5,4
óleo2-13min	13	2	1	1,70	7,0
óleo2-13min	14	2	1	1,43	6,8
óleo2-13min	15	2	1	1,30	6,0
óleo2-15min	1	2	2	2,00	7,1
óleo2-15min	2	2	2	1,40	6,0
óleo2-15min	3	2	2	1,11	5,7
óleo2-15min	4	2	2	1,33	5,5
óleo2-15min	5	2	2	1,28	7,3
óleo2-15min	6	2	2	1,08	6,3
óleo2-15min	7	2	2	1,25	6,1
óleo2-15min	8	2	2	1,48	7,0
óleo2-15min	9	2	2	0,97	6,8
óleo2-15min	10	2	2	1,33	6,2
óleo2-15min	11	2	2	1,87	6,0
óleo2-15min	12	2	2	1,68	5,7
óleo2-15min	13	2	2	1,69	5,5
óleo2-15min	14	2	2	1,22	7,3
óleo2-15min	15	2	2	1,12	6,3

TABELA 33 – Resultados de cisalhamento e inchamento entre resinas fabricadas com os óleos e a resina padrão

continuação					
Tratamento	Repetição	Óleo	Tempo	Cisalhamento	Inchamento
óleo1-13min	1	1	1	0,9	9,7
óleo1-13min	2	1	1	0,82	11,4
óleo1-13min	3	1	1	0,69	7,7
óleo1-13min	4	1	1	0,96	11,4
óleo1-13min	5	1	1	1,01	8,3
óleo1-13min	6	1	1	0,3	9,7
óleo1-13min	7	1	1	1,29	9,5
óleo1-13min	8	1	1	1,36	9,8
óleo1-13min	9	1	1	1,17	11
óleo1-13min	10	1	1	1,45	8,5
óleo1-13min	11	1	1	1,48	9,7
óleo1-13min	12	1	1	0,9	8,3
óleo1-13min	13	1	1	1,04	9,7
óleo1-13min	14	1	1	1,05	9,5
óleo1-13min	15	1	1	1,03	9,6
óleo3-13min	1	3	1	1,79	5,4
óleo3-13min	2	3	1	1,31	6,7
óleo3-13min	3	3	1	1,54	5,5
óleo3-13min	4	3	1	1,46	5,6
óleo3-13min	5	3	1	2,33	8,6
óleo3-13min	6	3	1	1,45	5,4
óleo3-13min	7	3	1	2,1	6,3
óleo3-13min	8	3	1	1,84	5,4
óleo3-13min	9	3	1	2,26	5,6
óleo3-13min	10	3	1	2,3	8,6
óleo3-13min	11	3	1	2,24	5,7
óleo3-13min	12	3	1	2,4	6
óleo3-13min	13	3	1	1,51	6,2
óleo3-13min	14	3	1	2,25	6,1
óleo3-13min	15	3	1	1,5	5,9

TABELA 33 – Resultados de cisalhamento e inchamento entre resinas fabricadas com os óleos e a resina padrão

Tratamento	Repetição	Óleo	Tempo	conclusão	
				Cisalhamento	Inchamento
óleo2-13min	1	2	1	1,24	4,3
óleo2-13min	2	2	1	1,46	9,9
óleo2-13min	3	2	1	2,56	3,7
óleo2-13min	4	2	1	2,3	5,5
óleo2-13min	5	2	1	2,1	8
óleo2-13min	6	2	1	1,18	6,3
óleo2-13min	7	2	1	1,99	7
óleo2-13min	8	2	1	1,51	7,1
óleo2-13min	9	2	1	2,11	7
óleo2-13min	10	2	1	1,23	6,6
óleo2-13min	11	2	1	0,91	6,5
óleo2-13min	12	2	1	1,85	5,4
óleo2-13min	13	2	1	1,7	7
óleo2-13min	14	2	1	1,43	6,8
óleo2-13min	15	2	1	1,3	6
padrão	1	4	1	1,34	6,5
padrão	2	4	1	1,32	6,8
padrão	3	4	1	1,6	6,1
padrão	4	4	1	1,6	4,5
padrão	5	4	1	1,71	4,9
padrão	6	4	1	1,33	7,1
padrão	7	4	1	1,77	6
padrão	8	4	1	1,94	6,7
padrão	9	4	1	1,7	7,5
padrão	10	4	1	1,51	7,6
padrão	11	4	1	1,35	7,8
padrão	12	4	1	1,24	5,9
padrão	13	4	1	0,69	6,6
padrão	14	4	1	1,17	6,3
padrão	15	4	1	0,89	6,7